



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

OSMAR MACHADO DE SOUSA

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DOS COMPOSTOS  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ .**

São cristóvão-SE

2016

OSMAR MACHADO DE SOUSA

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DOS COMPOSTOS  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ .**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe (NPGFI-UFS) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Milan Lalic

São Cristóvão-SE

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

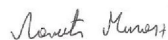
Núcleo de Pós-Graduação em Física

***“Estudo teórico das propriedades estruturais,  
eletrônicas e ópticas dos compostos  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  e  
 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ”***

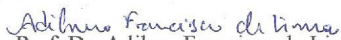
por

Osmar Machado de Souza

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia dezesseis de fevereiro do ano dois mil e dezesseis perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



Prof. Dr. Milan Lalic  
(DFI-UFS)



Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima  
(DFI-UFS)



Prof. Dra. Tatijana Stosic  
(DEINFO-UFRPE)

*“A toda minha família.*

*A Julyanne Cunha, Adolfo Melo e Samuel.*

*A Cleiton Sodré, Milton Junior e Geam Paulo.*

*A Raiane Sodré, Mylene Melo e Janaina Chaves.*

*A Marcos Lima, Genilson Carvalho e Gerson Paes.*

*A Ilza Tenório, José Anselmo e Jeferson Marques.*

*A Jorge Everaldo, Rodrigo Gester e Fernanda Carla.*

*A Thaynara Andrade, Solange Marinho, Janaina Souza.*

*A Waldeck Soltero, Afrânio Manoel e Cledson Santos.”*

## Agradecimentos

Antes de tudo gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Diretamente agradeço:

- Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, da sabedoria, da inteligência, e por está sempre comigo.
- A toda minha família, em especial ao meu pai e minha falecida mãe não só pela vida, mas pela dedicação e paciência, por terem me formado como pessoa e por todos os princípios que me ensinaram.
- Ao professor Milan Lalic, pela sua competência e paciência e por toda sua orientação no decorrer deste trabalho.
- Aos meus colegas do grupo de pesquisa Waldeck Soltero, Afrânio Manoel, Cledson Santos e Tarsila Oliveira. Obrigado pelas contribuições de todos vocês, as quais foram de grande importância para a realização deste trabalho.
- Ao professor Adilmo Lima, pelo suporte e discussão sobre a pesquisa realizada.
- Aos professores Jorge Everaldo, Rodrigo Gester, Tarciso Filho, Emerson Correia, Tiago Carvalho, Mateus Lima, Luiz Moreira, Francisco Ferreira, Edney Grahen e Fernanda Carla, pelos ensinamentos durante a graduação, os quais foram de extrema importância para a minha evolução neste trabalho.
- Em especial agradeço a minha amiga de turma Julyanne Cunha, a qual foi parceira em todos os momentos de estudos. Obrigado por ter estudado comigo e por ter me mostrado a luz onde eu só enxergava a escuridão. Não existem palavras que possam expressar o quanto você foi importante para a conclusão deste trabalho. Por fim agradeço a você por ter me proporcionado os momentos mais felizes durante este mestrado. Desculpa se não fui um amigo tão bom quanto você.
- Agradeço também aos meus outros amigos de turma Adolfo Melo, Samuel Mercena e Ariana Pereira, pela grande ajuda nas disciplinas. E aos outros colega de sala Jeferson Marques, José Anselmo, Janaelson Abilio e Ilza tenório.

- As minhas amigas Raiane Sodré, Janaina Chaves e Mylene Melo. Obrigado por dividirem casa comigo e por estarem presente em todos os momentos, sejam eles felizes ou tristes.
- A Thaynara Andrade, por aparecer na minha vida no momento certo, e por me proporcionar momentos inesquecíveis.
- A Walter bishop, Sheldon Copper e Naruto Uzumaki.
- Por último agradeço em especial aos meus melhores amigos: Cleiton Sodré, Milton Júnior, Marcos Lima, Genilson Carvalho, Geam Paulo, Gerson paes, Jorge Everaldo, Osorio Hinvait, Raul Leandro, Simone Lopes e Jadna Mendes.

Oração de São Francisco

Senhor, fazei-me instrumento de vossa paz.  
Onde houver ofensa, que eu leve o perdão.  
Onde houver discórdia, que eu leve a união.  
Onde houver dúvida, que ele leve a fé.  
Onde houver erro, que eu leve a verdade.  
Onde houver desespero, que eu leve a esperança.  
Onde houver tristeza, que eu leve a alegria.  
Onde houver trevas, que eu leve a luz.  
Ó Mestre, fazei com que eu procure mais,  
consolar que ser consolado,  
compreender que ser compreendido,  
amar que ser amado.  
Pois é dando que se recebe,  
é perdoando que se é perdoado  
e é morrendo que se vive para a vida eterna...

“A ciência sem fé é loucura, e a fé sem ciência é fanatismo. ”

*Martinho Lutero*

---

## Resumo

Esta dissertação apresenta um estudo teórico baseado no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos compostos:  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (Germanato de Bismuto, BGO) e  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (Silicato de Bismuto, BSO). Foi utilizado como método de cálculo o “Full Potential Linear Augmented Plane Waves” (FPLAPW), implementado no código WIEN2k, considerado um dos mais precisos métodos para os cálculos de estruturas eletrônicas dos sólidos cristalinos. Os efeitos de troca e correlação eletrônica foram simulados através dos potenciais LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutores. Os parâmetros de rede e as posições atômicas nas células unitárias do BGO e BSO foram otimizadas, afim de atingir uma configuração de mínima energia possível. Os resultados obtidos para os parâmetros de rede e das posições atômicas, de ambos os compostos, mostraram boa concordância quando comparados com medidas experimentais. Os cálculos da estrutura eletrônica (estrutura de bandas e densidade de estados eletrônicos, DOS) exibiram melhor concordância com a experiência quando o potencial mBJ P-semicondutor foi utilizado. Eles revelaram a natureza e o tamanho dos *gaps* fundamentais dos compostos, bem como o caráter orbital predominante por volta destes. De acordo com os resultados, o BGO e BSO possuem *gaps* fundamentais indiretos de 5.05 e 5.36 eV em excelente concordância com os valores experimentais 5.0 eV (BGO) e 5.4 eV (BSO). O topo da banda de valência em ambos os compostos é dominada por estados 2p do O, com uma parcela não desprezível dos estados 6s do Bi, já o fundo da banda de condução é formada por estados 6p do Bi. Neste trabalho também foi calculada a função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$  do BGO e BSO, bem como os seus índices de refração  $n(\omega)$  e refletividade  $R(\omega)$ . A melhor concordância com os dados experimentais foi novamente atingida utilizando o funcional mBJ P-semicondutor. A análise da  $\varepsilon(\omega)$  possibilitou a interpretação do espectro de absorção óptica do BGO e BSO em termos das transições eletrônicas entre as bandas. Os resultados revelaram que o fluxo maior de transferência de elétrons ocorre dos estados 2p de O para os estados 6p do Bi, o qual consiste uma das etapas do processo de cintilação no BGO e BSO. Foi concluído que os espectros ópticos determinados experimentalmente exibem forte dependência com a temperatura,



e que os resultados teóricos obtidos nessa dissertação descrevem bem as propriedades ópticas e eletrônicas do BGO e BSO quando medidos em baixas temperaturas.

**Palavras-chave:** Propriedades eletrônicas. Propriedades ópticas. Teoria funcional da densidade.

## Abstract

This dissertation presents a theoretical study, based on density functional theory (DFT), upon structural, electronic and optical properties of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (Bismuth germanate, BGO) and  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (Bismuth silicate, BSO) compounds. As a computational tool it was utilized Full Potential Linear Augmented Plane Wave Method (FPLAPW), implemented into WIEN2k computer code and considered as one of the most precise tools for electronic structure calculations of solid materials. Exchange and correlation effects were simulated by LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ-original, mBJ P-present and mBJ P-semiconductor functionals. Lattice parameters and all atomic positions within the BGO and BSO unit cells were computationally optimized in order to reach minimum energy configuration. The resulting structural parameters showed good agreement with experimental data. The results of electronic structure calculations (band structure and density of electron states DOS) were best fitted to experiment while using the mBJ P-semiconductor functional. They revealed a nature and size of the compound's fundamental band gaps, as well as predominant orbital character of bands around it. According to the results, the BGO and BSO have indirect fundamental gaps of 5.05 and 5.36 eV in excellent concordance with the experimental value 5.0 eV (BGO) and 5.4 eV (BSO). For both compounds the valence band top is dominated by the O 2p-states, with non-negligible amount of the Bi 6s-states, while the conduction band bottom is consisted mostly of the Bi 6p-states. This work was also calculated dielectric function  $\varepsilon(\omega)$  of the BGO and BSO, and its refractive index  $n(\omega)$  and reflectivity  $R(\omega)$ . The best agreement with experimental data was again achieved by using mBJ P-semiconductor functional. The analysis  $\varepsilon(\omega)$  enabled interpretation of optical absorption spectrum of BGO and BSO in terms of electronic transitions between bands. The results showed that the greater flow of energy transfer occurs 2p states to the states of Bi 6p, which consists of the steps of the scintillation process in BGO and BSO. Was concluded that experimental optical spectra of BGO and BSO exhibit strong temperature dependency, and that theoretical results presented in this dissertation describe confidently electronic and optical properties when measured at low temperatures.

**Keywords:** Electronic Structure. Optical Properties. Density Functional Theory.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>4</b>
2.1	Problema Quântico de Muitos Corpos . . . . .	4
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	5
2.2	Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . . . . .	6
2.2.1	Teoremas de Hohenberg-Konh . . . . .	6
2.2.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	7
2.3	Aproximação para o Potencial de Troca e Correlação . . . . .	11
2.3.1	Aproximação da Densidade Local (LDA) . . . . .	12
2.3.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	12
2.3.3	Potencial Modificado de Becke e Johnson (mBJ) . . . . .	13
2.4	O Método LAPW . . . . .	15
2.4.1	Funções de Base . . . . .	15
2.4.2	A Base APW . . . . .	16
2.4.3	A Base LAPW . . . . .	19
2.5	O Código Computacional WIEN2k . . . . .	19
2.6	Cálculos das Propriedades Eletrônicas e Ópticas no Código WIEN2k . . . . .	21
2.6.1	Estrutura de Bandas e Densidade dos Estados . . . . .	21
2.6.2	Propriedades Ópticas . . . . .	23
2.6.3	Constantes Ópticas . . . . .	25

---

<b>3</b>	<b>Cálculos das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas dos compostos Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> e Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>	<b>29</b>
3.1	Motivação para o Estudo . . . . .	29
3.2	Detalhes Estruturais e dos Cálculos Computacionais . . . . .	34
3.3	Otimização das Estruturas . . . . .	35
3.4	Propriedades Eletrônicas . . . . .	40
3.4.1	Estrutura de Bandas . . . . .	40
3.4.2	Densidade dos Estados (DOS) . . . . .	43
3.5	Propriedades Ópticas . . . . .	47
3.5.1	Espectro de Absorção Óptica . . . . .	48
3.5.2	Constantes Ópticas . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>56</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>59</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A evolução contínua dos computadores ocasionou uma modificação na maneira de se fazer ciência, fornecendo um leque de novas opções para se resolver um problema. A implementação computacional de métodos teóricos somada a esta evolução possibilitou o tratamento de sistemas de muitos corpos, proporcionando um grande avanço nas diversas áreas da ciência.

A investigação de sistema de muitos corpos interagentes é um campo de grande interesse em Física do Estado Sólido, com o intuito de explicar e prever as propriedades microscópicas da matéria. Estes podem ser descritos através da equação de Schrödinger que determina a função de onda de um sistema, seja ele um átomo, uma molécula ou um sólido. Porém, quando se trata de sistemas eletrônicos com mais de um elétron, a solução das equações é extremamente difícil e não permite solução analítica.

Para resolver o problema de muitos corpos, uma aproximação baseada somente na densidade eletrônica foi proposta por Thomas e Fermi, o qual ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi (TF). Os dois cientistas trabalharam de forma independente e empregaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos. O modelo teve baixa qualidade na previsão para sistemas reais, entretanto, pode ser considerado como precursor da moderna Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

A DFT tem contribuído de forma extraordinariamente no estudo de sistema de muitos corpos. Esta transforma problema de muitos corpos em problema de um único

corpo que se move num potencial efetivo e utiliza a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  como variável fundamental. Atualmente, os métodos computacionais baseados na DFT são capazes de tratar sistemas bem complexos, ou seja, cristais com defeitos, transições óticas, correlações eletrônicas entre outros. Esta teoria faz parte de uma categoria de métodos denominados de primeiros princípios ou ab-initio.

Obter a solução de um problema de estrutura eletrônica de forma prática, requer a escolha de representações matemáticas para os orbitais de um elétron. Vários métodos de expansão de funções de base os quais a DFT faz uso foram propostos, LMTO (*Linear Muffin Tin Orbitals*), Pseudopotencial (*PP*), APW (*Augmented Plane Waves*), (L)APW (*Linear Augmented Plane Waves*). Dentre estes, um dos mais preciso no cálculo de estrutura eletrônica de cristais é o (L)APW, portanto, será utilizado para realizar este trabalho. Todos eles representam técnicas de primeiros princípios para o cálculo autoconsistente da estrutura eletrônica e outras propriedades do estado fundamental dos sólidos.

Os estudos de materiais que possuem propriedades cintiladoras vêm ganhando grande destaque no cenário científico atual. Isto porque eles têm promissoras aplicações em medicina nuclear, óptica não linear, física de altas energias, tomografia computadorizada e dosimetria. Entre os cintiladores mais estudados e mais famosos estão os cristais Germanato de Bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , BGO) e Silicato de Bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , BSO). Estes compostos possuem propriedades eletro-ópticas, piezoelétricas e luminescentes.

O ponto de partida desta dissertação será descrever e discutir os aspectos principais da teoria DFT e do método (L)APW e em seguida, aplicá-lo estudando teoricamente as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos materiais BGO e BSO. Como será mostrado nesta dissertação, existem alguns trabalhos na literatura que utilizaram os funcionais de troca e correlação GGA-PBE e GGA-Engel e Vosco na DFT para tentar descrever teóricamente estas propriedades em acordo com o experimental, entretanto, os *band gaps* foram bastante subestimados, e ainda algumas curvas de propriedades ópticas calculadas não estão em bom acordo com aquelas medidas experimentalmente.

Considerando o descrito acima, nesta dissertação serão realizados novos cálculos de primeiros princípios, utilizando os potenciais de troca e correlação LDA, GGA-PBESol, BJ, mBJ Original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutores, para obter propriedades

estruturais, eletrônicas e ópticas dos compostos BGO e BSO, que se equipare ao experimental.



# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

### 2.1 Problema Quântico de Muitos Corpos

Todas as propriedades de qualquer sistema quântico não relativístico podem ser determinadas por meio da equação de Schrödinger:

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

em que  $H$  e  $E$  são o hamiltoniano e energia total,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  denota a função de onda,  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$  e  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_M)$  indicam as coordenadas dos  $N$  elétrons e o conjunto de coordenadas dos  $M$  núcleos do sistema.

Toda a matéria consiste de elétrons e núcleos que interagem via lei de Coulomb. O hamiltoniano para qualquer sistema é o ponto de partida do problema quântico de muitos corpos que descreve o sistema de núcleos e elétrons. O hamiltoniano exato para este sistema é:

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}, \quad (2.2)$$

em que  $T_n$  representa a energia cinética dos  $M$  núcleos do sistema,  $T_e$  é a energia cinética dos  $N$  elétrons,  $V_{nn}$  é a interação colombiana repulsiva núcleo-núcleo,  $V_{ne}$  é a interação colombiana atrativa núcleo-elétron e  $V_{ee}$  é a interação colombiana repulsiva elétron-elétron.  $T_e$  e  $V_{ee}$  não dependem do sistema estudado e são considerados universais para qualquer tipo de sólido.

### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger (2.1) com o hamiltoniano da equação (2.2) é impossível de ser resolvida devido ao acoplamento do movimento eletrônico ao movimento nuclear, o que torna as equações extremamente difícil de serem resolvidas e ainda, devido a não poder descrever exatamente as interações repulsivas elétron-elétron. Logo, para simplificar a complexidade do problema, adotar algumas aproximações se faz necessário.

A primeira aproximação a se considerar é a de Born-Oppenheimer [1], que desacopla os movimentos dos núcleos aos dos elétrons, ou seja, mantém os núcleos fixos em relação ao movimento eletrônico. O argumento lógico para efetuar essa aproximação é que os elétrons possuem massa muito menor do que a dos núcleos e se adaptam instantaneamente a qualquer disposição nuclear. Portanto, os núcleos podem ser considerados estacionários diante da dinâmica eletrônica, com os elétrons se movendo através de um potencial externo fixo.

Aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer e considerando que o termo de interação entre os núcleos torna-se constante, o problema se torna um conjunto de partículas negativas interagindo e se movendo em um potencial externo  $V_{ext}$ . Logo, é possível reescrever o hamiltoniano (2.2) como:

$$H_{elet} = T_e + V_{ee} + V_{ext}, \quad (2.3)$$

em que  $V_{ext} = V_{nn} + V_{ne}$ , com coordenadas nucleares constantes. Todas as informações do sistema estão contidas no  $V_{ext}$ .

A solução exata para a equação (2.1) ainda não pode ser obtida mesmo usando a aproximação de Born-Oppenheimer, uma vez que o termo de repulsão elétron-elétron é ainda muito difícil de determinar, pois envolve o movimento acoplado de todos os elétrons. Fazendo-se necessário usar métodos computacionais.

Grandes números de métodos computacionais tem sido desenvolvidos para uma solução aproximada da equação de Schrödinger para sistemas com muitos elétrons. A maioria destes métodos baseia-se no método de Hartree-Fock (HF), porém, nesse método só leva em consideração os efeitos de troca eletrônica, o que impõe a necessidade de se utilizar métodos pós-HF. O método HF, descreve muito bem átomos e moléculas.

Entretanto, para tratar de sólido a Teoria Funcional da Densidade (DFT), através dos teoremas de Hohenberg e Kohn e as equações de Kohn-Sham mostra-se uma teoria mais apropriada.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Na DFT, a ideia básica é que todas as quantidades físicas mensuráveis podem ser consideradas como funcionais da densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , ao invés de considerar a função de onda total, reduzindo significativamente a dimensionalidade do problema. Essa característica da DFT a tornou um dos métodos mais utilizados na descrição da estrutura eletrônica da matéria.

Em 1900 ocorreu a primeira aplicação da  $\rho(\vec{r})$  para descrever propriedades físicas, ou seja, três anos após Thompson descobrir o elétron, bastante anterior ao formalismo da função de onda de Schrödinger (1926). Desta proposta surgiu o primeiro modelo para a condução elétrica e térmica em metais que ficou conhecido como Teoria de Drude [2], a qual descrevia o movimento eletrônico na superfície de um metal como o de um gás homogêneo de elétrons.

### 2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964 a DFT foi estabelecida devido aos dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [3]. No primeiro, afirma-se que todas as propriedades de um sistema de partículas interagentes no estado fundamental podem ser conhecidas se for determinada a  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental do sistema. Logo, o valor esperado de qualquer observável,  $\hat{O}$ , no estado fundamental é um funcional único da  $\rho(\vec{r})$  [4], ou seja,

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho]. \quad (2.4)$$

O segundo teorema estabelece uma importante propriedade do funcional da densidade: a verdadeira  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional energia total,  $E[\rho]$ . Assim, utilizando o hamiltoniano (2.3) na presença de um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ ,

o  $E[\rho]$  no estado fundamental, é escrito como:

$$E[\rho] = \underbrace{\langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle. \quad (2.5)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (2.6)$$

em que  $F_{HK}[\rho]$  é o funcional de Hohenberg-Kohn. Este é universal e não depende do sistema particular em estudo [5]. Já o segundo membro da equação (2.6) foi re-escrito na forma integral e depende do sistema que será estudado.

Ao analisar a equação (2.6) é fácil ver que o conhecimento do  $F_{HK}[\rho]$  como funcional da  $\rho(\vec{r})$  implica em conhecer por completo a solução da equação de Schrödinger que descreve o sistema. Entretanto, os teoremas de Hohenberg-Kohn nada informa sobre a forma explícita deste. Para resolver o problema de muitos corpos a maior complexidade está em determinar tal funcional universal.

### 2.2.2 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn podem ser considerados como teoremas da existência, isto é, eles garantem que as propriedades físicas do estado fundamental são funcionais da  $\rho(r)$  e que esta minimiza o funcional energia. Porém, estes não fornecem nenhuma descrição para o funcional energia, somente afirma que ele existe. Nessa seção, será mostrada como a DFT, através das equações de Kohn-Sham, pode ser descrita para tornar-se aplicáveis aos cálculos reais de estrutura eletrônica.

Contribuições para levar a uma aplicabilidade desta teoria foram desenvolvidas por Kohn-Sham [6]. Propuseram um modelo no qual considera-se um sistema fictício de elétrons não interagentes, o qual descreve muito bem resultados realísticos. Para mostrar esse esquema começa-se escrevendo uma aproximação para o funcional desconhecido  $F_{HK}[\rho]$  [4]:

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (2.7)$$

Na equação (2.7),  $T_0[\rho]$  é o funcional energia cinética para um gás de elétrons não interagentes,  $V_H[\rho]$  é a interação colombiana de repulsão clássica dos elétrons (potencial de

Hartree),

$$V_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.8)$$

e  $E_{XC}[\rho]$  é conhecido como funcional energia de troca e correlação

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_0[\rho]) + (V[\rho] - V_H[\rho]), \quad (2.9)$$

em que  $T$  é a energia cinética de um sistema interagente,  $T_0$  é a energia cinética de um sistema não-interagente, e a subtração destes dois termos de energia cinética representa o funcional energia de correlação  $E_C[\rho]$ . A subtração dos potenciais de um sistema interagente e de Hartree,  $V[\rho] - V_H[\rho]$ , é o funcional energia de troca  $E_X[\rho]$ .

Substituindo (2.7) em (2.6) o  $E[\rho]$  torna-se:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (2.10)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn indica a possibilidade de determinar a  $\rho(\vec{r})$  de um sistema de partículas interagentes através do princípio variacional minimizando o  $E[\rho]$ . Logo, para que a energia seja minimizada para todas as possíveis  $\rho(\vec{r})$ , ela deve satisfazer a equação variacional:

$$\delta(E[\rho]) = 0, \quad (2.11)$$

sujeita ao vínculo do número total de elétrons

$$N = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}), \quad (2.12)$$

ou seja, deve-se resolver a equação

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \left[ E[\rho] - \mu \left( \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.13)$$

em que  $\mu$  é um multiplicador de lagrange. Logo, resolvendo a equação (2.13) para o sistema interagente e depois para um sistema de partículas que não interagem na presença de um potencial efetivo,  $V_{ef}(\vec{r})$ , e comparando os dois resultados obtidos, nota-se que elas terão a mesma solução se  $V_{ef}(\vec{r})$  for expresso como segue:

$$V_{ef}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}), \quad (2.14)$$

em que

$$v_H(\vec{r}) = \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.15)$$

é o potencial de Hartree e

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.16)$$

é o potencial de troca e correlação.

Conclui-se que é possível calcular a  $\rho(\vec{r})$  do sistema de muitos corpos interagentes em um potencial  $V_{ext}(\vec{r})$  resolvendo as equações de uma partícula de um sistema que não interage, sujeito ao  $V_{ef}(\vec{r})$ .

A analogia com o sistema de elétrons não interagentes só foi possível graças à transformação escolhida para o termo de energia cinética, ou seja, devido à transferência dos efeitos de muitos corpos para o potencial de troca e correlação eletrônica. O hamiltoniano desse sistema fictício é dado por:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2m_e} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

denominado Hamiltoniano de Koh-Sham.

Agora pode-se construir a equação de Kohn-Sham:

$$H_{KS} \varphi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i^{KS}(\vec{r}). \quad (2.18)$$

As funções  $\varphi_i^{KS}$  são os orbitais de Kohn-Sham e  $\varepsilon_i$  são os autovalores de Kohn-Sham.

A  $\rho(\vec{r})$  pode ser obtida encontrando-se os autovalores e autofunções do  $H_{KS}$ , ou seja, resolvendo equações tipo Schrödinger:

$$\left[ -\frac{1}{2m_e} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.19)$$

obtendo-se então a  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i^{KS}(\vec{r})|^2. \quad (2.20)$$

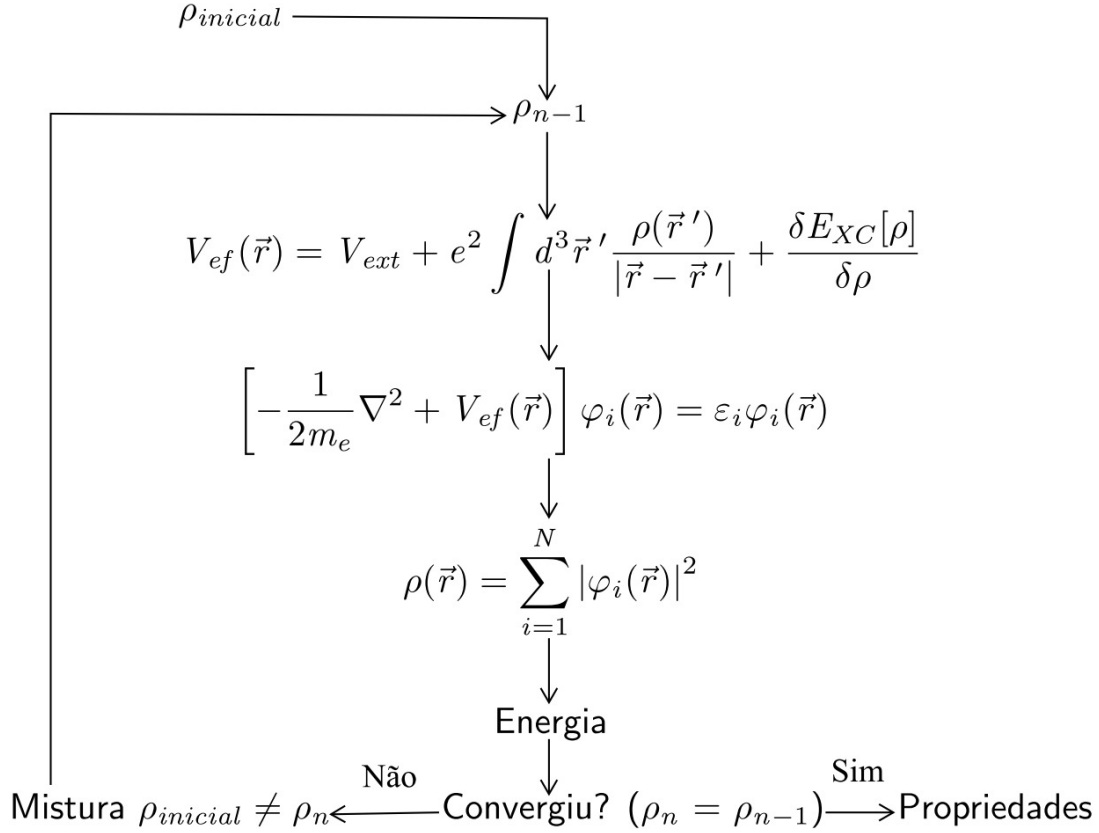
As equações (2.17) a (2.20) são conhecidas como equações de Kohn-Sham de um sistema fictício, em que a  $\rho(\vec{r})$  gerada é a mesma do sistema real composto por partículas reais.

As “funções de onda  $\varphi_i(\vec{r})$  de partículas fictícias” não são funções de onda de elétrons, e sim uma descrição matemática de quase-partículas, sem um sentido físico direto. O mesmo é válido para as energias  $\varepsilon_i$ . Apesar disso, de forma geral, é garantido que a  $\rho(\vec{r})$  gerada é a verdadeira do sistema real. As autofunções e autovalores de Kohn e Sham passaram por vários testes nas últimas décadas até serem amplamente aceitos como quantidades que podem descrever autofunções e autovalores de elétrons interagentes.

Nas equações de Kohn-Sham, o potencial efetivo tem dependência da  $\rho(\vec{r})$ , a qual por sua vez depende dos orbitais  $\varphi_i^{KS}(\vec{r})$  que serão encontrados. O problema pode ser resolvido de forma autoconsistente (figura 2.1): primeiramente, constroi-se uma densidade inicial,  $\rho_{inicial}$ , calcula-se  $V_{ef}$ , monta o  $H_{KS1}$ , resolve a equação (2.18) e obtém os autovalores e as autofunções e a partir da equação (2.20) calcula-se a nova  $\rho_1$ . Em geral  $\rho_{inicial} \neq \rho_1$ , logo a densidade recém calculada  $\rho_n$ , é misturada com a densidade anterior  $\rho_{n-1}$ , onde esta combinação passa a ser a nova densidade. Agora  $\rho_1$  será utilizada para construir o novo hamiltoniano  $H_{KS2}$ , o qual produzirá uma nova densidade  $\rho_2$ . Esse ciclo é repetido até que o critério de convergência pré-estabelecido seja atingido, ou seja, quando a densidade não mudar de um ciclo para outro  $\rho_n = \rho_{n-1}$ . Quando isto ocorrer significa dizer que ela é a  $\rho(\vec{r})$  que minimiza a energia e consequentemente o problema estará resolvido.

As equações de Kohn-Sham permitem transformar um problema de muitos corpos em vários problemas de um único corpo que se locomove em um potencial efetivo, determinando apenas a  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental. Logo, tem-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes. Portanto, as equações de Kohn-Sham produzem em princípio uma solução exata para a  $\rho(\vec{r})$  de um sistema com interação, uma vez que seja conhecido o funcional energia de troca e correlação ( $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ).

Figura 2.1: Esquema autoconsistente de Kohn-Sham para obter a  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental.



## 2.3 Aproximação para o Potencial de Troca e Correlação

A expressão exata para o  $E_{XC}[\rho]$  usada nas equações de Kohn-Sham não é conhecida, logo, para resolvê-las é preciso aproximar este de alguma forma. Nos últimos 40 anos muitas aproximações vem sendo desenvolvidas [7], dos quais se destacams os funcionais locais, semi-locais e não-locais. Dessa forma, um dos grandes objetivos das pesquisas na área da DFT é encontrar aproximações cada vez melhores para esses funcionais, uma vez que a qualidade dos cálculos da DFT é determinada pela a escolha do  $E_{XC}[\rho]$ .



### 2.3.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A proposta inicial para aproximação do  $E_{XC}[\rho]$  usada em cálculos baseados em DFT, foi a Aproximação da Densidade Local (LDA) [6]. Esta aproximação consiste em substituir o funcional de troca e correlação do sistema de muitos elétrons não-homogêneo pelo funcional de troca e correlação de um gás eletrônico homogêneo, muito mais simples de se calcular. Considera-se nessa aproximação que  $\rho(\vec{r})$  varia lentamente em cada ponto do espaço, tendo portanto uma natureza local. Na aproximação LDA este funcional  $E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]$  é definido como:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}, \quad (2.21)$$

na qual  $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}))$  é a energia por partícula de um gás homogêneo de elétrons.

Fazendo uso da equação (2.21), o potencial de troca e correlação, equação (2.16), será agora definido por:

$$v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.22)$$

O termo  $E_X[\rho]$  é conhecido exatamente para um gás homogêneo de elétrons, entretanto, o termo  $E_C[\rho]$  é determinado utilizando técnicas de Monte Carlo quânticas [8].

A LDA é mais utilizada em sistemas homogêneos, uma vez que quando a  $\rho(\vec{r})$  varia muito, ou seja, em sistema onde esta é não homogênea alguns resultados podem não ter boa concordância quando comparado a dados experimentais [9].

Outros potenciais alternativos a LDA foram desenvolvidos, os quais descrevem sistemas não homogêneos em melhor concordância com os experimentais. Dentre estes esta a aproximação baseada em gradiente da  $\rho(\vec{r})$ .

### 2.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Na tentativa de melhorar os resultados para a aproximação LDA, foi criada a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Esta aproximação leva em conta não só a  $\rho(\vec{r})$  no ponto  $\vec{r}$ , mas também o gradiente desta em torno de uma vizinhança, sendo assim um funcional semi-local. É possível através desta aproximação obter diversas parametrizações para o gradiente da  $\rho(\vec{r})$  dependendo de como este será tratado, o que leva a

diferentes funcionais. Perdew, Burke and Ernzerhof, e Wu e Cohen propuseram as parametrizações PBE [10] e WC [11] que são bastantes usadas, em que cada uma delas tem suas particularidades e aplicações. O funcional dessa aproximação pode ser expressa como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3 \vec{r}, \quad (2.23)$$

tal que  $f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}))$  além de depender da  $\rho(\vec{r})$ , depende também de uma parametrização para o gradiente desta.

A aproximação GGA obteve de forma correta diversas propriedades do estado fundamental dos sólidos, que antes a aproximação LDA descrevia de forma incorreta. Um exemplo bastante conhecido na literatura é que os cálculos usando LDA apontam que o composto de Ferro no estado fundamental com uma estrutura cristalina BCC é não magnético. Entretanto, sabe-se do experimental que este é magnético. Porém, usando a aproximação GGA a previsão é feita de forma correta [12].

Apesar das aproximações GGA e LDA reproduzir muito bem estruturas de bandas de até mesmo sistemas metálicos complicados, subestimam os valores dos *band gaps* de isolantes e semicondutores em comparação aqueles previstos experimentalmente [13] [14] [15]. Fazendo-se necessário utilizar métodos alternativos que melhoram a descrição dos *band gaps* em relação os valores experimentais.

### 2.3.3 Potencial Modificado de Becke e Johnson (mBJ)

Para estudar as estruturas eletrônicas de diversos materiais é frequentemente mais usado as aproximações LDA e GGA em métodos baseados na DFT. No entanto, estas duas aproximações subestimam os *band gaps* de isolantes e semicondutores.

Uma alternativa as aproximações LDA e GGA é usar os funcionais não locais chamados híbridos, em que uma fração da energia de troca exata substitui uma fração da energia de troca em LDA ou GGA [16]. Estes potenciais misturam características do método de Hartree-Fock com a DFT. Esses funcionais vem apresentando bons resultados, no entanto, o custo computacional envolvido é bastante alto e ainda não são satisfatórios em todos os casos.

Outra metodologia a ser utilizada é o potencial de troca de Becker e Johnson (BJ), [17] proposto em 2006, que depende apenas das densidades totais, o qual foi descrito na sua forma original como segue:

$$V_{X\sigma} = V_{X\sigma}^{Slater} + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{\tau_{\sigma}}{\rho_{\sigma}}}, \quad (2.24)$$

em que

$$V_{X\sigma}^{Slater} = - \int \frac{\rho_{X\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_2 \quad (2.25)$$

é o potencial de Slater,  $\tau_{\sigma}$  é a densidade de energia cinética de uma partícula com spin  $\sigma$  e  $\rho_{\sigma}$  é a densidade eletrônica. Este potencial, foi proposto por BJ para se ter resultados semelhantes aqueles denominados de potencial efetivo otimizado (OEP), no entanto, bem mais simples de ser resolvido.

Como será verificado neste trabalho, este potencial melhora os resultados dos cálculos de *band gaps*, porém, estes ainda são subestimados quando comparados aos valores experimentais.

Em 2009, Tran e Blaha modificaram o potencial de troca de BJ, o qual ficou conhecido como potencial modificado de Becke-Johnson (mBJ) [13]. Este potencial semi-local, para o qual o termo de troca está acoplado com o termo de correlação da aproximação LDA, imita muito bem o comportamento dos funcionais híbridos, no sentido de que prediz as bandas de energia precisamente, tal que os *band gaps* dos materiais calculados concordam muito melhor com experimentais.

O potencial mBJ proposto por Tran e Blaha, tem a seguinte forma:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t\sigma(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}}, \quad (2.26)$$

tal que  $v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$  é o potencial de Becke-Roussel (BR). O valor de  $c$  é escolhido de maneira que dependa linearmente da raiz quadrada da média de  $\frac{\vec{\nabla}\rho}{\rho}$ :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d\vec{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.27)$$

em que  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros livres, que possui valores  $\alpha=-0,012$  (adimensional) e  $\beta=1,023$  bohr $^{\frac{1}{2}}$ . O  $V_{cell}$  representa o volume da célula unitária do composto em questão.

Tran e Blaha ajustaram os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  a partir de ajuste do *band gap* de diversos compostos isolantes, semicondutores e metais de transição fortemente correlacionados. O mBJ descreve propriedades eletrônicas e magnéticas de isolantes e semicondutores em boa concordância com os experimentais. E ainda, seu custo computacional é apenas um pouco mais caro do que cálculos usando LDA ou GGA.

Mesmo com o sucesso do potencial original mBJ, foi verificado que em alguns semicondutores ainda tinha seus *band gaps* subestimado e outros até superestimado. Isso levou a criação de parametrizações do potencial mBJ. Estas consistem em alterar os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  do parâmetro  $c$ , equação (2.27). As outras duas parametrizações do mBJ são: “P-presente” com valores de  $\alpha = 0.488$  e  $\beta = 0.500$  e “P-semicondutores” em que  $\alpha = 0.267$  e  $\beta = 0.656$  [18].

Nesta dissertação, foi verificado que os cálculos foram melhores descritos pela parametrização P-semicondutores, que vem sendo bastante eficiente para estudar a estrutura eletrônica que possui gap de até 7 eV.

Os potenciais de BJ e mBJ não são funcionais energia, logo, não podem ser escritos na forma usual da equação (2.16). Portanto, não é possível otimizar parâmetros de rede e relaxar posições atômicas com estes. Logo, para calcular as propriedades estruturais usa-se primeiro algum funcional GGA ou LDA e então, utiliza-se os potenciais BJ ou mBJ para calcular a estrutura eletrônica e as propriedades ópticas.

## 2.4 O Método LAPW

### 2.4.1 Funções de Base

Os orbitais da equação de Kohn-Sham  $\varphi_i^{KS}$ , equação (2.18), precisam ser expressos através de uma base para a realização prática dos cálculos. Para determinar a  $\rho(\vec{r})$  no esquema autoconsistente proposto por Kohn-Sham é necessário resolver o seguinte problema de autovalores:

$$H_{KS}|\varphi_i^{KS}\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i^{KS}\rangle \quad (2.28)$$

logo, é necessário expandir as autofunções  $|\varphi_i^{KS}\rangle$  em um conjunto apropriado de funções de base

$$|\varphi_i^{KS}\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij} |\varphi_j^b\rangle, \quad (2.29)$$

em que  $|\varphi_j^b\rangle$  são funções de base e  $c_{ij}$  são os coeficientes da expansão a serem determinados. Substituindo a equação (2.29) na equação (2.28) e multiplicando  $\langle\varphi_k^b|$  pela esquerda, encontram-se os elementos de matrizes do hamiltoniano de Kohn-Sham

$$H_{KS}^{jk} = \langle\varphi_k^b|H_{KS}|\varphi_j^b\rangle. \quad (2.30)$$

Na equação (2.29) o número de funções de base é em princípio infinito, mas na prática para que os cálculos possam ser realizados deve-se ter um conjunto limitado de funções de base [5]. Quanto maior o número destas, melhor será a aproximação para a função de onda. Entretanto, maior será o tempo computacional para que seja feita a diagonalização da matriz, daí se pode ver a importância de fazer-se boas escolhas para as funções de base. A escolha do tipo de funções de base a ser usada é considerada um ponto bastante delicado dentro da teoria do cálculo de estrutura eletrônica. Logo, para resolver a equação (2.28) de forma prática e eficiente, diversos métodos foram criados, todos baseados na DFT que são diferenciado principalmente pela escolha dos conjuntos de funções de base.

A escolha do conjunto de funções de base para executar o procedimento autoconsistente da DFT é uma questão muito importante, pois é esta que descreverá apropriadamente o comportamento da função de onda eletrônica no cristal.

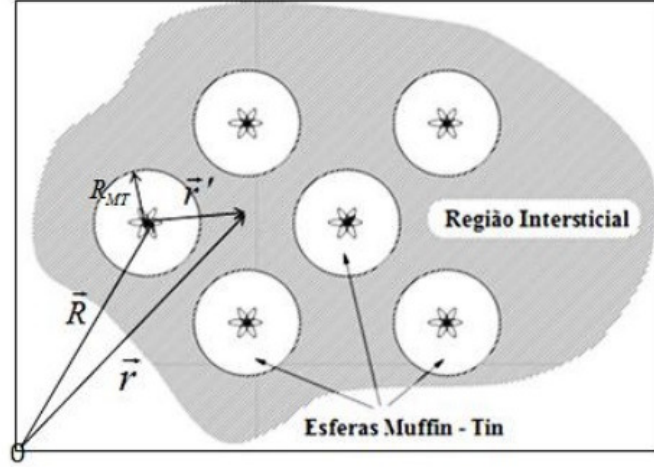
Entre os diversos métodos baseados na DFT, temos: LMTO (*Linear Muffin Tin Orbitals*), Pseudopotencial (PP), APW (*Augmented Plane Waves*), (L)APW (*Linear Augmented Plane Waves*). Destes citados, um dos mais preciso no cálculo de estrutura eletrônica de cristais é o (L)APW, portanto, será utilizado para realizar este trabalho.

### 2.4.2 A Base APW

O método LAPW é fundamentalmente uma modificação de outro método, o APW (*Augmented Plane Waves*), desenvolvido por Slater [19]. De início será descrito o método APW, ou seja, seus fundamentos e as desvantagens que levaram à construção do método

LAPW. No método APW a expansão dos autoestados em termos das funções de base possuem duas diferentes representações em regiões da célula cristalina, como é mostrado na figura abaixo.

Figura 2.2: Divisão do espaço cristalino no método APW em esferas de raios muffin-tin  $R_{MT}$  e região intersticial  $I$ .



Adaptada referência [4].

Na região distante dos núcleos conhecida como região intersticial ( $I$ ), o potencial sentido por um elétron oscila suavemente. Logo, a solução da equação de Kohn-Sham pode ser expressa como uma combinação linear de um número razoável de ondas planas [5], dado por:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}, \quad (2.31)$$

em que  $V$  é o volume da célula unitária,  $\vec{k}$  é um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin e  $\vec{K}$  o vetor de translação da rede recíproca.

As regiões em torno dos núcleos atômicos são conhecidas como espaço das esferas *muffin-tin* ( $R_{MT}$ ). Dentro dessas esferas a função de onda e o potencial sentido pelo elétron sofrem grandes oscilações devido a proximidade da carga nuclear e a solução exige uma combinação linear de um número muito grande de ondas planas. Logo, a solução para as funções de onda eletrônicas são melhores descritas por funções tipo atômicas e funções

conhecidas como harmônicos esféricos:

$$\varphi(\vec{r}, E) = \sum_{l,m} A_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}', E) Y_l^m(\theta', \varphi') \quad (2.32)$$

tal que  $Y_l^m(\theta', \varphi')$  são harmônicos esféricos, tal que os ângulos  $\theta'$  e  $\varphi'$  especificam a direção de  $\vec{r}'$  em coordenadas esféricas,  $u_l^\alpha(\vec{r}', E)$  é uma função radial equivalente a solução da equação radial de Schrödinger com a parte esférica do potencial cristalino, ou seja,

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.33)$$

em que os autovalores,  $E$ , são parâmetros inicialmente desconhecidos e  $V(r)$  é o potencial dentro de cada esfera.

Com a metodologia descrita acima, conclui-se que o espaço cristalino divide-se em duas regiões distintas, uma de grandes oscilações, espaço das esferas muffin-tin, e outra mais suave, região intersticial, nas quais diferentes conjuntos de funções de base são usadas. Portanto, no método APW a função de onda do elétron em um cristal pode ser expandida como se segue:

$$\varphi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}', E) Y_l^m(\theta', \varphi') & \in R_{MT} \end{cases} \quad (2.34)$$

o vetor posição  $\vec{r}'$  dentro da esfera muffin-tin é dado em relação ao centro de cada esfera, ou seja,  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}$ , ver figura 2.2.

A equação (2.34) determina como as funções de base são expressas no método APW. Esta divisão do espaço cristalino no método APW, não garante a continuidade da função de onda na superfície da esfera e observa-se na parte radial uma dependência na energia a qual é, em princípio, desconhecida. Logo, um procedimento autoconsistente deve ser aplicado para cada função radial  $u_l^\alpha(\vec{r}', E)$  para determinar esse parâmetro desconhecido, o que se torna um problema bastante caro do ponto de vista computacional. Este é considerado o ponto mais negativo no método APW, o qual gerou a construção de outro método, o LAPW, em que as funções de base depende de uma energia de linearização.

### 2.4.3 A Base LAPW

A limitação do método APW foi resolvido por Andersen [20] ao propor o método LAPW, o qual a função de onda é independente de  $E$ . Neste caso, tanto as funções de base como suas derivadas são contínuas. Isso é possível expandindo a função radial  $u_l^\alpha(\vec{r}', E)$  em uma série de Taylor em torno de uma energia fixa  $E_0$ :

$$u_l^\alpha(\vec{r}', E) = u_l^\alpha(\vec{r}', E_0) + (E - E_0) \left( \frac{\partial u_l^\alpha(\vec{r}', E)}{\partial E} \right) \Big|_{E=E_0}, \quad (2.35)$$

em que a equação (2.35) foi escrito até o termo de ordem linear. Nesta equação a expressão  $(E - E_0)$  é um termo desconhecido o qual será tratado como um coeficiente  $B_{lm}$ , o qual será determinado juntamente com o coeficiente  $A_{lm}$  por condições de contorno na superfície das esferas atômicas para garantir a continuidade e suavidade da função de onda.

Na expansão (2.35), considera-se como uma boa energia de linearização,  $E_0$ , aquela que está próxima ao centro da banda de energia de um dado orbital atômico, ou seja, ao tentar descrever um autoestado que possui caráter predominante  $s$ , isto é,  $l=0$  para um determinado átomo  $\alpha$ , é vantajoso escolher uma determinada  $E_0$  próxima ao centro da banda  $s$ , pois diminui o erro na linearização da energia. Assim, este procedimento é válido para os demais estados  $p, d$  e  $f$  e para todos os átomos da célula unitária. Portanto, não podemos optar por  $E_0$  universal, mas sim por um conjunto  $E_l^\alpha$  bem particular.

Considerando o descrito acima a base LAPW é definida como:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \in I \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}', E_l^\alpha) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_l^\alpha) Y_l^m(\theta', \varphi')] & \in R_{MT} \end{cases} \quad (2.36)$$

em que a equação (2.36), é resultado da substituição da equação (2.35) em (2.34)

## 2.5 O Código Computacional WIEN2k

A base LAPW é implementado em diversos pacotes computacionais, em que um dos mais usado é o WIEN2k [21]. Este programa foi desenvolvido originalmente por Peter Blaha e por Karlheinz Schwarz da Universidade de tecnologia de Viena. O WIEN2k é composto por diversos programas auxiliares que foram independentemente escritos em



fortran 90 que são interligados pelos “scripts” escritos na linguagem C. A inicialização dos cálculos, consiste na execução de uma série de pequenos programas auxiliares que geram dados de entrada para os programas principais. Os arquivos de entrada contém as informações sobre os parâmetros de rede, as posições dos átomos constituintes, números atômicos e raios das esferas “muffin-tin” que compõem o sólido. Após os arquivos de entrada serem preparados, executa-se na sequência os seguintes programas abaixo:

#### I - NN

Este programa calcula as distâncias entre todos os átomos e verifica se houve superposição das esferas atômicas.

#### II - SGROUP

Determina o grupo espacial da estrutura definida no arquivo de entrada.

#### III - SYMMETRY

Gera as operações de simetria do grupo espacial e calcula altovalores de  $l$  e  $m$  para a expansão da  $\rho(\vec{r})$ .

#### IV - LSTART

Calcula a  $\rho(\vec{r})$  dos átomos livres constituintes do composto estudado, o qual será usado pelo programa DSTART e determina como diferentes orbitais serão tratados nos cálculos de estrutura de bandas, isto é, qual o valor da energia que separa os elétrons que serão tratados como sendo da valência e os de caroço. Nesse momento da inicialização o parâmetro de corte  $R_{mt}K_{max}$  é definido com valores que variam de 5 a 9 para o método APW e de 6 a 10 para o método LAPW.

#### V - KGEN

Gera a rede de vetores  $\vec{k}$  na parte irredutível da zona de Brillouin.

#### VI - DSTART

Gera a  $\rho(\vec{r})$  cristalina inicial para o ciclo auto consistente por superposição destas, determinada no programa LSTART.

Após a inicialização citada acima, o resultado é a  $\rho(\vec{r})$  inicial no cristal. Agora os ciclos auconsistentes podem ser acionados para a resolução das equações de Kohn-Sham:

#### I - LAPW0

Determina o potencial efetivo equação (2.14) a partir da  $\rho(\vec{r})$  calculada pelo DSTART e

calcula o potencial total como a soma do potencial coulombiano e do potencial de troca e correlação.

#### II - LAPW1

Calcula os autovalores e autovetores da equação (2.18) por diagonalização da matriz do hamiltoniano de Kohn-Sham, correspondendo a parte do cálculo que consome mais tempo.

#### III - LAPW2

Determina a energia de Fermi ( $E_f$ ), e a nova  $\rho(\vec{r})$  do cristal. Faz a soma das  $\rho(\vec{r})$  para cada estado ocupado até  $E_f$  e integra para todos os pontos  $\vec{k}$  na primeira zona de Brillouin.

#### IV - LCORE

Calcula os autovalores de Kohn-Sham da parte esférica do potencial e as correspondentes  $\rho(\vec{r})$  dos elétrons de caroço.

#### V - MIXER

Mistura as  $\rho(\vec{r})$  do caroço e da valência obtidas no último e no penúltimo ciclo para produzir uma nova  $\rho(\vec{r})$  do cristal. Até que o critério de convergência seja alcançado.

Ao atingir o critério de convergência dos cálculos, a descrição quântica do estado fundamental do sistema é obtido, tornando possível determinar propriedades como densidade dos estados (DOS), estruturas de bandas e propriedades ópticas. O capítulo seguinte descreverá características destas propriedades.

## **2.6 Cálculos das Propriedades Eletrônicas e Ópticas no Código WIEN2k**

### **2.6.1 Estrutura de Bandas e Densidade dos Estados**

A estrutura de bandas de um sólido é obtido da equação de Schrödinger com um potencial  $U(\vec{r})$  que possui a simetria da rede cristalina devido a invariância translacional

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \varphi_k(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_k(\vec{r}). \quad (2.37)$$

A hamiltoniana acima é conhecida como hamiltoniana de Bloch e  $\varphi_k(\vec{r})$  autoestados de Bloch. O teorema de Bloch [2] estabelece que os autoestados de (2.37) são ondas planas

multiplicadas por uma função  $u_{n,k}(\vec{r})$  que possui a periodicidade da rede cristalina:

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,k}(\vec{r}). \quad (2.38)$$

Na equação (2.37), os autovalores  $\varepsilon_n(\vec{k})$  da hamiltoniana define as bandas de energia, que juntas formam a estrutura de bandas do cristal. Uma certa quantidade de bandas podem ter todos os seus estados eletrônicos ocupados e as demais bandas completamente desocupadas. A diferença em energia entre o nível ocupado mais alto e o mais baixo desocupado, ou seja, a diferença em energia entre o topo da última banda ocupada, chamada de banda de valência e a base da primeira banda desocupada, chamada de banda de condução é denominado de *band gaps*.

No software computacional WIEN2k, as bandas de energia são calculadas pelo programa SPAGHETTI que faz uso dos autovalores do programa LAPW1, determinados em uma rede especial de pontos  $\vec{k}$ , que é construída através das linhas que passam ao longo dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin do cristal.

Existe outra propriedade de grande importância usada para cálculos de estrutura eletrônica em um sólido, chamada de Densidade dos Estados (DOS). Esta é expressa por uma função densidade dos estados e é função somente da energia e determina o número de estados de um elétron por unidade de volume e por unidade de energia:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{V_{ZB}} \sum \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}^n) d\vec{k} \quad (2.39)$$

em que  $V_{ZB}$  é o volume da primeira zona de Brillouin,  $\delta$  é a função delta de Dirac e o fator 2 é correspondente a degenerescência dos estados eletrônicos devido ao spin do elétron. A integral aproxima a soma sobre todos os vetores  $\vec{k}$  dentro da zona de Brillouin.

No código WIEN2k, a densidade dos estados parcial (PDOS) e total (TDOS) é calculada pelo programa TETRA utilizando o método dos tetraedros desenvolvido por Blochl [22].

Tendo o conhecimento da estrutura de bandas em um sólido, é possível saber se este é um isolante, semicondutor ou condutor. Para um elétron ser excitado da banda de valência para a banda de condução é necessário fornecer uma energia igual ou superior ao *gap*. Portanto, a partir do conhecimento da estrutura de bandas em um sólido é possível estudar suas propriedades ópticas.

Transições eletrônicas entre bandas são classificadas como indiretas e diretas. Quando o vetor de onda do elétron  $\vec{k}_e$  não é alterado durante a transição, isto é, sai de uma banda preenchida para uma banda vazia que estão no mesmo ponto  $\vec{k}$  da zona de Brillouin, está é classificada como transição direta. Porém, quando o elétron muda seu vetor de onda durante a transição, ocorre a transição indireta, tal que para que a lei da conservação do momento não seja violada, um quantum de vibração da rede cristalina (fônon) aparece como um terceiro corpo para compensar a diferença de momento, sendo o momento final do elétron o do fóton mais a do fônon.

### 2.6.2 Propriedades Ópticas

Ao aplicar ondas eletromagnéticas dependente do tempo em um sólido, diversas propriedades físicas podem ser estudadas. Uma destas é a óptica que reflete a resposta do sistema eletrônico a uma radiação externa, que pode ser: absorvida, emitida e refletida. Portanto, os cálculos das propriedades ópticas se resumem em determinar a função resposta do material, o qual é denominada de função dielétrica. Utilizando as equações de Maxwell, é possível mostrar que a função dielétrica está dada por [23]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (2.40)$$

em que sua parte imaginária  $\varepsilon_2(\omega)$  esta relacionada com a absorção óptica do material.

Utilizando a teoria de perturbação dependente do tempo é possível chegar a uma expressão aproximada para a função dielétrica. Para determinar esta função, devem-se encontrar as correções de primeira ordem causado pela perturbação do campo eletromagnético no estado fundamental do sistema.

A radiação eletromagnética causa perturbação no estado fundamental do cristal, devido ao potencial vetorial,  $\vec{A}$ , do campo eletromagnético incidente, causando transições eletrônicas de estados ocupados (banda de valência) para estados vazios (banda de condução). A probabilidade de transição entre todos os estados de valência  $\varphi_v$ , e energia  $\varepsilon_v$ , para estado de condução  $\varphi_c$  e energia  $\varepsilon_c$ , é definida rescrevendo a regra de ouro de Fermi [24]

$$W_{v \rightarrow c} = \frac{e^2 E_0^2}{2\pi^2 m^2 \omega^2 \hbar} \sum_{v,c} \int_{ZB} d\vec{k} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{vc} \right|^2 \delta(\varepsilon_c - \varepsilon_v - \hbar\omega), \quad (2.41)$$

em que a integração é realizada sobre a primeira zona de Brillouin ( $ZB$ ).  $E_0$  é a amplitude do campo elétrico e o termo  $\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}$  é um elemento de matriz do operador momento, sendo  $\vec{e}$  um vetor unitário de polarização na direção do campo elétrico. A equação (2.41), é acrescida da conservação da energia contida na função delta de Dirac  $\delta$ , em que verifica-se que a transição só é diferente de zero se a diferença de energia entre as bandas de condução  $\varepsilon_c$  e valência  $\varepsilon_v$  for igual a energia do fóton  $\hbar\omega$  que causou a transição:

$$\varepsilon_c - \varepsilon_v = \hbar\omega. \quad (2.42)$$

É possível fazer uma conexão entre a equação (2.41) e a função dielétrica, a qual está sendo procurada, através da identidade abaixo:

$$W\hbar\omega = \frac{1}{2}\sigma E_0^2, \quad (2.43)$$

que relaciona a perda da energia sofrida pela radiação incidente no cristal no primeiro membro, a perda da energia expressa na teoria de James Clerk Maxwell no segundo membro, em que  $\sigma$  é a condutividade elétrica, a qual está relacionada com a parte imaginária da função dielétrica através da relação abaixo:

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi\sigma}{\omega}. \quad (2.44)$$

Substituindo a equação (2.41) em (2.43) e utilizando a equação (2.44), encontra-se a parte imaginária da função dielétrica [25],[26], definida por:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{ZB} d\vec{k} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{vc} \right|^2 \delta(\varepsilon_c - \varepsilon_v - \hbar\omega). \quad (2.45)$$

Observa-se na equação (2.45), que a parte imaginária da função dielétrica  $\varepsilon_2(\omega)$  é expressa como uma grandeza escalar, a qual é válida apenas para materiais isotrópicos, ou seja, sólidos cristalinos de alta simetria, tendo esta o mesmo valor para qualquer direção do campo aplicado. No entanto, em sólidos cristalinos de baixa simetria o meio é anisotrópico e a resposta do material varia de acordo com a direção do campo aplicado ou polarização. Assim, é preciso que a função dielétrica seja um tensor simétrico de segunda ordem. Em problemas como este, sempre será possível diagonalizar o tensor com a escolha de um conjunto de três direções, tomadas como eixos principais característicos de cada

substância. A equação (2.45), na forma tensorial é reescrita levando-se em conta todas as possíveis transições para cada ponto  $\vec{k}$  da banda de valência para a banda de condução [27]:

$$\varepsilon_{2ij}(\omega) = \frac{4e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{ZB} d\vec{k} |\langle \varphi_{c\vec{k}} | \vec{e}_i \cdot \vec{p} | \varphi_{v\vec{k}} \rangle \langle \varphi_{c\vec{k}} | \vec{e}_j \cdot \vec{p} | \varphi_{v\vec{k}} \rangle| \delta(\varepsilon_c - \varepsilon_v - \hbar\omega). \quad (2.46)$$

Utilizando o programa OPTIC no código WIEN2k, são gerados os elementos de matrizes do operador momento da expressão (2.46)

$$\vec{M}_i = \langle \varphi_{c\vec{k}} | \vec{e}_i \cdot \vec{p} | \varphi_{v\vec{k}} \rangle \quad (2.47)$$

entre todas as combinações de bandas para cada ponto  $\vec{k}$  dado.

Para realizar cálculos de propriedades ópticas é necessário fornecer uma quantidade de pontos  $\vec{k}$  muito superior ao que foi usado para a convergência dos cálculos. Logo, neste trabalho, para os cálculos de propriedades ópticas foi preciso rodar novamente o programa kgen gerando novos números de pontos  $\vec{k}$  e em seguida executado o programa LAPW1, que calculam os autovalores e autovetores para a nova rede de pontos  $\vec{k}$ .

A integral da equação (2.46) pode ser resolvida, uma vez que os elementos de matrizes já foram calculados. Esta é calculada via programa JOINT contido no software WIEN2k.

### 2.6.3 Constantes Ópticas

Tendo em mãos a parte imaginária do tensor dielétrico  $\varepsilon_{2ij}(\omega)$ , pode-se obter a parte real, utilizando as equações de Kramers-Kronig:

$$Re\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_{2ij}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.48)$$

em que a integral acima é a integral de Cauchy. A equação acima conecta a parte real de uma função complexa analítica a uma integral contendo a parte imaginária. Logo, com o conhecimento de uma das componentes do tensor dielétrico complexo é possível determinar todas as outras propriedades ópticas que depende da frequência da luz incidente.

A função dielétrica descreve a resposta de um sólido a uma perturbação eletromagnética e depende da estrutura eletrônica do cristal. Porém, esta função não é diretamente acessível experimentalmente a partir de medidas ópticas. As funções diretamente acessíveis são: refletividade  $R(\omega)$ , índice de refração  $n(\omega)$  e o coeficiente de extinção  $k(\omega)$ . É possível mostrar que estas quantidades estão relacionadas com a função dielétrica [28],[29].

Obtido o tensor dielétrico, as constantes ópticas podem ser calculadas. É possível verificar pela solução da equação da onda que o índice de refração é uma grandeza complexa usualmente definido como:

$$\hat{n}(\omega) = \left( \varepsilon + \frac{4\pi\sigma}{\omega}i \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.49)$$

em que  $\omega$  é a frequência angular,  $\sigma$  é a condutividade e  $\varepsilon$  é a constante dielétrica. É bastante comum escrever a equação (2.49) em termos da sua parte real e complexa como:

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) + i\vec{k}(\omega) \quad (2.50)$$

em que  $n(\omega) = c/v$  é conhecido como índice de refração normal, definida pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz em um meio, o qual está relacionado à mudança da velocidade da fase e do ângulo de propagação da onda incidente. A parte imaginária  $k(\omega)$  é definido como:

$$k(\omega) = \frac{4\pi\sigma}{\omega}, \quad (2.51)$$

que esta diretamente relacionado ao coeficiente de absorção do meio e é conhecido como coeficiente de extinção que descreve o quanto a amplitude da onda diminui ao penetrar o material.

Para relacionar as duas parcelas de  $\hat{n}(\omega)$  com os parâmetros  $\sigma$  e  $\varepsilon$  do meio, elevam-se (2.49) e (2.50) ao quadrado e comparando suas partes reais e imaginárias é possível encontrar importantes resultados que conectam propriedades elétricas e ópticas:

$$\varepsilon(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (2.52)$$

$$\sigma = \frac{nk\omega}{2\pi}. \quad (2.53)$$

Em um material isolante, como um caso particular em que  $\sigma = 0$  o índice de refração  $n$  e a constante dielétrica  $\varepsilon$  estão ligados pela seguinte equação:

$$n = \sqrt{\varepsilon}, \quad (2.54)$$

que é conhecida como Relação de Maxwell [30], e diz que o índice de refração de um meio transparente é igual à raiz quadrada de sua constante dielétrica. Esse é um resultado típico da teoria eletromagnética da luz, relacionando uma constante óptica de um meio material ( $n$ ) com uma constante eletromagnética ( $\varepsilon$ ). Essa relação nos mostra que se  $n$  é complexo, então,  $\varepsilon$  também deve ser complexo. Logo, a equação (2.49) pode ser reescrita como:

$$\hat{n}^2 = \hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.55)$$

Assim, utilizando as equações (2.52), (2.53) e (2.55) e levando-se em conta o caráter anisotrópico do meio, mostra-se que é possível obter o índice de refração e o coeficiente de extinção em função do tensor dielétrico para qualquer estrutura cristalina através de:

$$n_{ij}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{ij}(\omega)| + \text{Re}\varepsilon_{ij}(\omega)}{2}} \quad (2.56)$$

$$k_{ij}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{ij}(\omega)| - \text{Re}\varepsilon_{ij}(\omega)}{2}}. \quad (2.57)$$

Outra propriedade importante que pode ser determinada a partir do conhecimento das equações (2.56) e (2.57) é a refletividade [30]. Dada pelo coeficiente de reflexão para uma incidência perpendicular, que se relacionam com as partes real e imaginária de  $\hat{n}(\omega)$ :

$$R_{ij} = \left| \frac{\hat{n}(\omega) - 1}{\hat{n}(\omega) + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.58)$$

Esta fórmula é conhecida como equação de Beer. A refletividade é a fração da intensidade incidente sobre uma determinada área da interface que se reflete (porcentagem de reflexão) e ainda permite caracterizar em uma faixa de frequência se o material é transparente ou opaco.

O programa KRAM cria para cada componente imaginária, equação (2.46), uma parte real através das relações de Kramers-Kronig, equação (2.48), e a partir destas todas as constantes ópticas equações (2.56) a (2.58) são obtidas.



O estudo das propriedades descrita acima refere-se somente a absorção óptica do material e pode ser estudada via cálculos DFT. Apenas neste caso é possível fazer uso da estrutura eletrônica calculada no estado fundamental para determinar a resposta do sistema, pois os elétrons que absorvem a energia da radiação eletromagnética constituídas por fótons com uma determinada energia  $\hbar\omega$ , fazem transições muito rápidas para a banda de condução, de forma que a estrutura de bandas não mude “princípio de Frank-Condon”. Entretanto, para calcular o espectro de emissão é necessário utilizar a estrutura eletrônica que corresponde ao estado excitado do sistema, pois os elétrons excitados permanecem na banda de condução tempo suficiente para que os núcleos mudem suas posições pelo “efeito de relaxamento”, causando a mudança do potencial cristalino. Os efeitos de emissão da radiação, não podem ser descrito pela DFT, pois sua validade ocorre apenas no estado fundamental do sistema.

# Capítulo 3

## Cálculos das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$

### 3.1 Motivação para o Estudo

Cintiladores são materiais que possuem a capacidade de converter radiação ionizante em luz visível. Estes são usados como detectores em investigação científica, indústria e medicina. O princípio do seu funcionamento é entendido em termos da mecânica quântica: a absorção da energia incidente excita os átomos e possibilita aos elétrons migrarem da banda de valência para a banda de condução, podendo percorrer a rede cristalina formando um par elétron-buraco. Após a recombinação deste par elétron-buraco, uma determinada quantidade de energia é transferida para os centros luminescentes, excitando-os, e quando estes voltam ao estado fundamental emitem luz visível que é detectada pelo fotodetector.

Para compreender o processo de cintilação em qualquer material específico, os seguintes aspectos devem ser analisados: (1º) como o material absorve a radiação incidente? (2º) como a energia absorvida é transferida para os centros luminescentes? (3º) como os

centros luminescentes emitem a radiação? [31]. Os dois primeiros aspectos do processo de cintilação podem ser tratados pela DFT, enquanto o terceiro envolve o conhecimento do estado excitado do sistema e requer algo a mais que apenas DFT, por exemplo TDDFT. Lima et al. [31] e Lalic e Souza [32] utilizaram a DFT e estudaram os dois primeiros aspectos do processo de cintilação dos cristais germanato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , BGO) e do silicato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , BSO), quando incide energia na faixa do ultravioleta.

Nos últimos anos, investigações teóricas e experimentais estão sendo realizadas sobre os compostos BGO e BSO, devidas às suas propriedades eletro-ópticas, piezoelétricas e luminescentes [33]. Ambos são materiais bastante conhecidos, devidas às suas notáveis características cintiladoras. Estes cristais possuem ampla variedades de aplicações em medicina nuclear, óptica não linear, física de altas energias, tomografia computadorizada e dosimetria [34]. O BGO foi descoberto em 1973 por Weber e Monchamp [35] e o BSO em 1971 por Von Philipsborn [36]. Ambos os cristais possuem a mesma estrutura conhecida como eulitina e similares pontos de fusão, mas, exibem diferentes características de cintilação.

O BGO é um cintilador bastante famoso, com elevada densidade e intensa saída de luz. Uma grande quantidade deste composto foi utilizada na Organização Européia de Pesquisa Nuclear (CERN) na década de 1980, e na atualidade ocupa grande parte do mercado de tomografia por emissão de pósitrons (PET) [37]. O BSO cristaliza na mesma estrutura que o BGO e assemelha-se a este em muitos aspectos. Entretanto, possui resposta três vez mais rápida, mas cinco vezes menos saída de luz comparado com o BGO. Por esta e outras razões, o BGO e BSO são considerados como cintiladores complementares. O BGO é preferencialmente utilizado para algumas aplicações e o BSO para outras. Na literatura há diversos trabalhos experimentais publicados sobre estes compostos, no entanto, em menor número para o BSO, pois seu uso comercial começou mais recentemente.

As luminescências do BGO e BSO estão associadas às transições ópticas do cátion  $\text{Bi}^{3+}$ , estas ocorrem após o retorno deste ao estado fundamental, devido a transição  $^3P_1 \mapsto ^1S_0$ . O germanato de bismuto e silicato de bismuto podem ser usados para detectar raios X, gama, beta e alfa. A alta densidade dos cristais ( $7.3 \text{ g/cm}^3$  BGO e  $6.80 \text{ g/cm}^3$

BSO) e o alto número atômico de um dos seus componentes, o bismuto (83), são fatores que evitam os danos por radiação e favorece o aumento da eficiência da absorção da radiação [38]. A borda de absorção óptica dos cristais (em torno de 250 nm BGO e em torno de 230 nm BSO) fica distante das suas bandas de emissão em torno de 480 nm para ambos os cristais, garantindo assim baixos valores de auto-absorção da luz de cintilação [39].

As propriedades e aplicações citadas acima para os cristais BGO e BSO motivam investigações das suas características estruturais, eletrônicas e ópticas. Existem na literatura diversos estudos experimentais sobre essas propriedades que relacionam estes dois compostos. Entre os mais citados são: Antonangeli et al. [40], Ianov et al. [41], Williams et al. [42], Bortfeld and Meier [43], Ishii et al. [44], Itoh et al. [45] e S. Polosan [46]. Estes artigos descrevem experimentalmente diversas propriedades intrínsecas destes dois compostos.

Até algum tempo atrás não havia estudos teóricos sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do BGO e BSO. Entretanto, na década atual já se encontram trabalhos teóricos que tentam descrever estas propriedades, ajudando interpretar dados experimentais. Analisando a literatura foram encontrados artigos que trataram estas propriedades destes cristais: Lima et al. [31] utilizaram a DFT com o potencial GGA-PBE e realizaram cálculos das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos compostos BGO e BSO, Jellison et al. [47] usaram a DFT com o potencial GGA Engel-Vosko e fizeram cálculos das propriedades eletrônicas e ópticas do BGO, Itoh et al. [45] usando cálculos relativísticos através do método DV- $X\alpha$  realizaram cálculos das propriedades eletrônicas do BGO e S. Polosan [46] utilizando métodos de Hatree-Fock realizou cálculos das propriedades eletrônicas para o BGO.

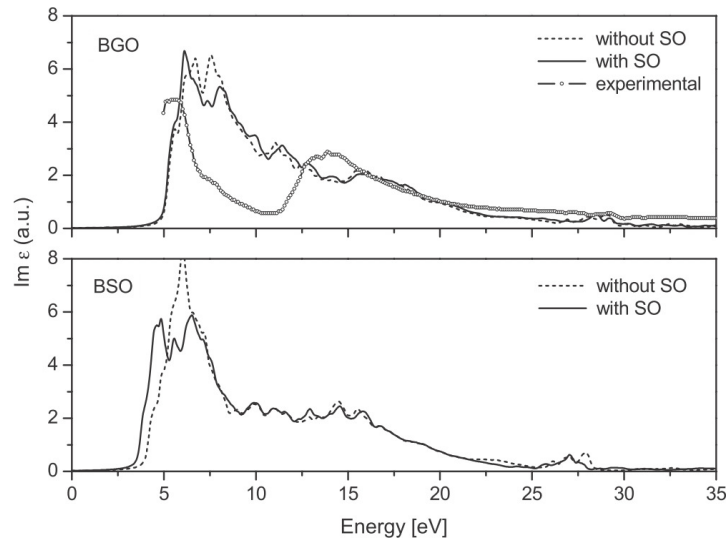
É observado na tabela 3.1 que os resultados para o *band gap* do composto BGO é bem descrito através dos cálculos relativísticos usando o método DV- $X\alpha$  e também por método de Hatree-Fock, ou seja, os valores obtidos dos *band gaps* teoricamente estão próximo dos experimentais medidos. Por outro lado os resultados obtidos através da DFT, apesar de descrever em acordo com o experimental algumas propriedades das estruturas de bandas, os *band gaps* estimados não obtiveram êxito, ou seja, se mostraram bastante

subestimados quando usa-se o potencial GGA com as parametrizações PBE [10] e Engel-Vosko [48].

Tabela 3.1: *Band gaps* do  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  calculados utilizando DFT (efeitos de troca e correlação foram tratados pelo potencial GGA com as parametrizações PBE $^\alpha$  [10] e Engel e Vosko $^\gamma$  [48]), cálculos relativísticos e métodos de Hatree-Fock. Os valores teóricos estão sendo comparados aos valores experimentais [40],[41],[45],[46].

Cálculos	Teórico BGO	Teórico BSO	Exp. BGO	Exp. BSO
GGA $^\alpha$	3,19 eV <sup>[31]</sup>	3,90 eV <sup>[31]</sup>	4,96 eV <sup>[40]</sup>	
GGA $^\gamma$	3,80 eV <sup>[47]</sup>		5,0 eV <sup>[41]</sup>	
DV- $X\alpha$	5,26 eV <sup>[45]</sup>		5,15 eV <sup>[45]</sup>	5,4 eV <sup>[41]</sup>
HF	5,19 eV <sup>[46]</sup>		5,17 eV <sup>[46]</sup>	

Figura 3.1: Parte imaginária da função dielétrica para o BGO e BSO (em unidades arbitrárias) em função da energia da radiação incidente, utilizando o potencial GGA-PBE. As curvas teóricas foram retiradas do trabalho de Lima et al. [31], a qual para o BGO esta sendo comparado ao trabalho experimental de Antonangeli et al. [40].



Além disso, foi observado que cálculos teóricos de propriedades ópticas [31] de ambos os compostos usando o potencial GGA-PBE, não descreveram os espectros de absorção, (figura 3.1), e algumas constantes ópticas em acordo com curvas experimentais.

A figura 3.1 representa a absorção óptica do BGO e BSO obtida teoricamente [31] e comparada (no caso do BGO) com medidas experimentais [40]. Os cálculos foram realizados no intervalo de energia de 0 a 35 eV, em função da parte Im da  $\varepsilon(\omega)$  em unidades arbitrárias. As linhas tracejadas representam os cálculos realizados levando em conta a interação SO e as linhas sólidas indicam os cálculos realizados sem interação SO. É possível observar que o resultado teórico não está em bom acordo com o experimental para o espectro do BGO. O espectro de absorção do BSO não está sendo comparado ao experimental, mas, como ambos os compostos possuem as mesmas estruturas, pode-se concluir que o cálculo deste através do potencial GGA-PBE, talvez não seja satisfatório.

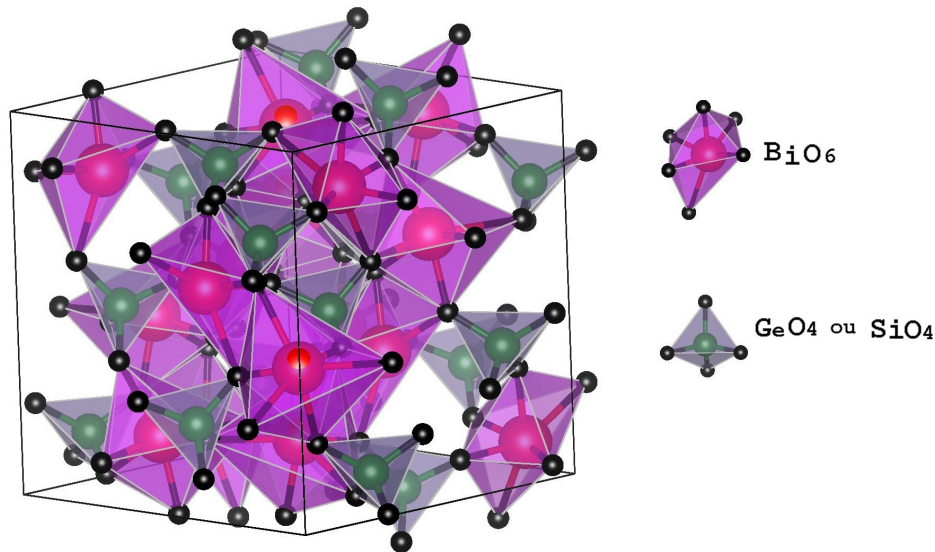
Com o objetivo de se desenvolver um potencial de troca e correlação que descreva as propriedades eletrônicas e ópticas de forma mais precisa, novos destes surgiram, dos quais se destacam mBJ com diferentes parametrizações e ainda uma nova parametrização para o GGA, “PBEsol” [49]. A disponibilidade destes novos funcionais abriu-se possibilidade de que um (ou mais) deles descrevessem propriedades microscópicas do BGO e BSO em melhor acordo com dados experimentais. Exatamente isso foi a principal motivação para o presente trabalho: (1) testar os novos funcionais locais e semi-locais verificando quais deles reproduzem melhor as propriedades determinadas experimentalmente, e (2) analisando os resultados desses testes, adquirir novo ou corrigir existente conhecimento sobre o BGO e BSO. Portanto, nesta dissertação serão apresentados novos cálculos DFT sobre o BGO e BSO usando os funcionais de troca e correlação seguintes: LDA [6], GGA-PBEsol [49], BJ [17], mBJ original [13], mBJ P-presente [18] e mBJ P-semicondutores [18]. Serão analisadas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas destes dois compostos comparando as com medidas experimentais sempre quando possível.

## 3.2 Detalhes Estruturais e dos Cálculos Computacionais

Os compostos BGO e BSO possuem simetria cúbica, (figura 3.2), que pertence ao grupo espacial I-43d.(nº.220). Suas células unitárias primitivas contém 38 átomos, sem

simetria de inversão das coordenadas e com dimensão da célula cristalina de  $a=10,497$  Å [50] (BGO) e  $a=10,288$  Å [51] (BSO). Nestas estruturas cada íon de  $\text{Ge}^{4+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$  são rodeados por quatro íons de  $\text{O}^{2-}$ , em que Ge-O estão à uma distância de 1.736 Å [52] e Si-O a 1.613 Å [51] arranjados nos vértices de um tetraedro perfeito. Os íons  $\text{Bi}^{3+}$  por sua vez, são coordenados por seis íons  $\text{O}^{2-}$  formando um octaedro bastante distorcido. As distâncias Bi-O dos cristais são definidos por três O a uma distância de 2.149 Å [52] e três a 2.620 Å [52] (BGO), já no BSO três O estão a 2.189 Å [51] e três em 2.598 Å [51]. Para ambos os compostos, cada tetraedro compartilha pontos com oito octaedros, cada octaedro compartilha lados com três outros octaedros e divide vértices com seis outros tetraedros.

Figura 3.2: Estrutura cristalina do BGO e BSO. É mostrado também as primeiras esferas de coordenação dos átomos  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$ .



O processo de inicialização dos cálculos é realizado em várias etapas, como discutido na seção 2.5: montar a estrutura cristalina, escolher os parâmetros de cálculo, otimização dos parâmetros de rede, relaxação das posições atômicas. Nos passos citados são inseridas informações que devem estar em concordância com cada tipo de material em estudo e com os recursos computacionais disponíveis.

Os parâmetros utilizados nos cálculos empregados neste trabalho para os compostos

BGO e BSO foram:  $l_{max}=10$  para a expansão das funções de onda dentro das esferas atômicas. O parâmetro de corte para a expansão ondas planas na região intersticial foi limitado em  $K_{max}.R_{MT}=7$ . O número de pontos  $\vec{k}$  usados para o cálculo de estrutura eletrônica foi igual a 14 na primeira zona de Brillouin. Os estados eletrônicos da valência considerados e os raios das esferas MT dos átomos do BGO e BSO: bismuto, germanio, silício e oxigênio estão listados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Lista dos estados eletrônicos, dos átomos do  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  e seus respectivos raios das esferas muffin-tin.

Átomos	Estado Eletrônico de Valência	$R_{MT(u.a)}$
Bi	$5p\ 5d\ 6s\ 6p$	2,3
Ge	$3p\ 3d\ 4s\ 4p$	1,6
Si	$2p\ 3s\ 3p$	1,5
O	$2s\ 2p$	1,5

Os efeitos de troca e correlação do BGO e BSO foram tratados pelos potenciais LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutores. Usando os conjuntos de parâmetros citados, foram executados os cálculos usando a interação SO, incluído no átomo de Bi de ambos os compostos.

### 3.3 Otimização das Estruturas

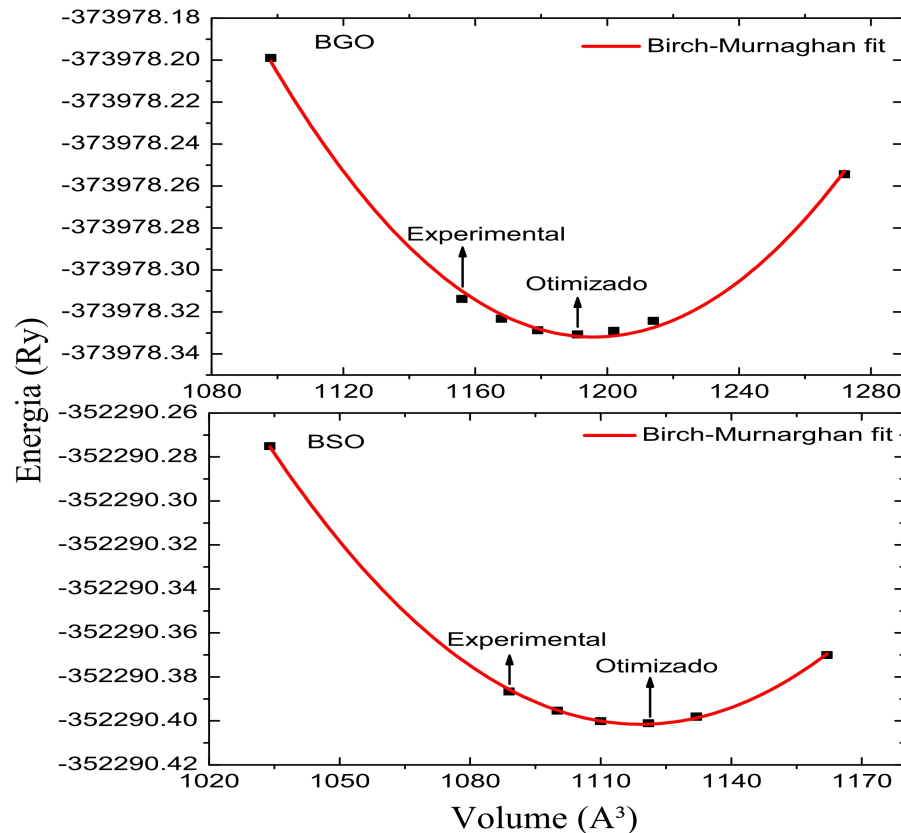
Como discutido na seção 2.2, a teoria do funcional da densidade empregada neste trabalho esta baseada nos teoremas de Hohenberg e Kohn válidos rigorosamente apenas para o estado fundamental do sistema, em temperatura  $T = 0\text{ K}$ . Logo, é necessário saber quais os parâmetros de rede teórico que correspondem à estrutura com a menor energia possível. Portanto, um procedimento indispensável para realização dos cálculos baseados em DFT é a etapa de otimização estrutural dos respectivos parâmetros de rede da célula unitária. O processo de otimização consiste em encontrar o mínimo da energia total do sistema para diferentes volumes da célula unitária.



Neste sentido, um passo importante deste trabalho foi otimizar os parâmetros de rede do BGO e BSO. A etapa de otimização foi realizada em ambos os compostos, utilizando os potenciais de troca e correlação LDA e GGA-PBEsol. Este processo de otimização nos permitiu construir os gráficos, (figuras 3.3 e 3.4), da energia total em função dos volumes percentuais fixos, em que os pontos de mínimo para o sistema foram obtidos.

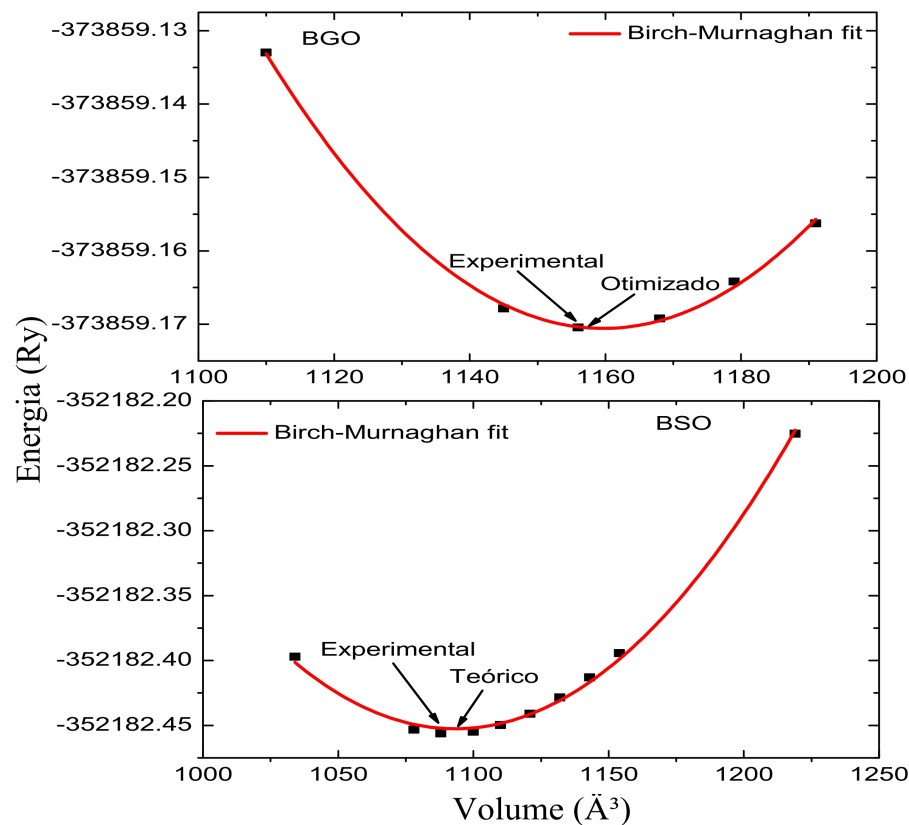
Analisando os gráficos da figura 3.3, percebe-se que os resultados obtidos mostram que o volume das estruturas otimizadas com o potencial GGA-PBEsol teve um aumento em torno de 3% (BGO e BSO) em relação ao volume medido experimentalmente.

Figura 3.3: Otimização estrutural do BGO (acima) e BSO (abaixo) usando o funcional GGA-PBEsol. O parâmetro de rede do BGO foi relaxado variando o volume da célula primitiva de -5%, 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10% em relação ao volume da célula unitária experimental utilizada. O volume do BSO foi variado de -5%, 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 7% em relação a célula unitária construída a partir dos parâmetros de rede experimentais.



Porém, usando o potencial LDA, (figura 3.4), percebe-se que ocorreu apenas um pequeno aumento de 0,17% (BGO) e 0,27% (BSO) comparado ao experimental. Os parâmetros de rede que caracterizam o volume otimizado, mostrados na tabela 3.3, foram extraídos por meio de um ajuste polinomial da equação de estado de Birch-Murnaghan [53].

Figura 3.4: Otimização estrutural do BGO e BSO usando o potencial LDA. A cima, encontra-se o gráfico de otimização do BGO, em que o parâmetro de rede foi relaxado variando o volume da célula primitiva de -4%, -1%, 0%, 1%, 2%, 3% em relação ao volume da célula unitária inicial utilizada. O gráfico de otimização do BSO é mostrado abaixo, onde o volume foi variado de -5%, -1%, 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 12% em relação a célula unitária construída a partir dos parâmetros de rede experimentais.



Após a otimização, o passo seguinte consistiu em otimizar (ou relaxar) todas as posições atômicas nas células unitárias do BGO e BSO. Esta etapa se fez necessária, uma vez que após a convergência dos cálculos com os parâmetros de rede já otimizados ser verificada, foi percebido que as forças internucleares, as quais os átomos constituintes

estavam sujeitos, eram consideradas superiores ao valor mínimo esperado quanto ao desejo de descrever propriedades do estado fundamental. Em outras palavras, as coordenadas atômicas nucleares, retiradas dos trabalhos [50], [51] e tomadas como dados de entrada para o cálculo, não equivaliam às posições de equilíbrio do sistema.

O procedimento para otimizar as posições atômicas está implementado no programa “mini-lapw” do pacote WIEN2k, em que este determina as posições do sistema que minimizam as forças entre os núcleos atômicos. O programa executa ciclos sucessivos autoconsistentes modificando as posições atômicas na direção e sentido da força que deixa o sistema o mais próximo possível do equilíbrio.

Como critério de convergência foi adotado o valor da força  $\leq 2mRy/bohr$  para todos os átomos na estrutura do BGO e BSO. A tabela 3.3, mostra os parâmetros de rede e as coordenadas atômicas da estrutura do BGO e BSO, otimizadas e comparadas com os dados experimentais.

Analisando os resultados teóricos e experimentais da tabela 3.3, constata-se que os dados obtidos com a otimização computacional para ambos os compostos usando os potenciais LDA e GGA-PBEsol, tanto para os parâmetros de rede quanto para as coordenadas atômicas, estão em boa concordância com os dados experimentais. Entretanto, é possível perceber que as coordenadas atômicas e os parâmetros de rede são melhores descritos, mesmo por uma diferença mínima, usando LDA. Os valores calculados para os parâmetros de rede  $a$  do BGO e BSO superestimam os valores experimentais em torno de 0,99% (BGO) e 0,92% (BSO) usando GGA-PBEsol, e utilizando LDA é superestimado em 0,047% (BGO) e 0,058% (BSO).

Utilizando estes dois potenciais têm-se chegado a uma estrutura completamente otimizada para ambos os compostos, isto é, tanto os parâmetros de rede quanto as posições atômicas configuram uma estrutura o mais próxima possível do equilíbrio, a qual torna os cálculos mais confiáveis para a análise das propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais em estudo.

Tabela 3.3: Parâmetros de rede e Coordenadas atômicas do BGO e BSO obtidos de forma teórica utilizando os potenciais LDA e GGA-PBEsol, e comparados ao experimental. As coordenadas X, Y e Z são expressas em termo do parâmetro de rede  $a$ .

		Teórico			Experimental		
$a$ (Å)		GGA	LDA				
BGO		10.601	10.502			10.497 <sup>[50]</sup>	
BSO		10.383	10.294			10.288 <sup>[51]</sup>	
<i>Coord.</i>	<i>GGA</i>	X	Y	Z	X	Y	Z
	Bi	0.0882	0.0882	0.0882	0.0874	0.0874	0.0874
BGO	Ge	0.3750	0.0000	0.2500	0.3750	0.0000	0.2500
	O	0.0718	0.1252	0.2907	0.0694	0.1267	0.2887
	Bi	0.0856	0.0856	0.0856	0.0849	0.0849	0.0849
BSO	Si	0.3750	0.0000	0.2500	0.3750	0.0000	0.2500
	O	0.0615	0.1314	0.2897	0.0581	0.1319	0.2899
<i>Coord.</i>	<i>LDA</i>	X	Y	Z	X	Y	Z
	Bi	0.0867	0.0867	0.0867	0.0874	0.0874	0.0874
BGO	Ge	0.3750	0.0000	0.2500	0.3750	0.0000	0.2500
	O	0.0717	0.1249	0.2901	0.0694	0.1267	0.2887
	Bi	0.0849	0.0849	0.0849	0.0849	0.0849	0.0849
BSO	Si	0.3750	0.0000	0.2500	0.3750	0.0000	0.2500
	O	0.0581	0.1319	0.2899	0.0581	0.1319	0.2899

## 3.4 Propriedades Eletrônicas

### 3.4.1 Estrutura de Bandas

Conforme mencionado na seção 2.6 desta dissertação, a determinação e o conhecimento das propriedades ópticas dos materiais dependem do prévio estudo de sua estrutura eletrônica, uma vez que, é a partir da interação da luz com os elétrons da valência do cristal que se caracterizam as propriedades ópticas. Logo, para a compreensão das propriedades ópticas dos compostos BGO e BSO é imprescindível primeiro conhecer e entender a estrutura de bandas dos materiais quanto ao tamanho e a natureza do *band gap* fundamental de energia, bem como a densidade de estados e o caráter orbital eletrônico predominante por volta deste.

Os cálculos de estrutura de bandas foram realizados com os potenciais LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ Original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutores. Os valores calculados dos *band gaps* fundamentais para o BGO e BSO utilizando diferentes potenciais estão listados na tabela 3.4.

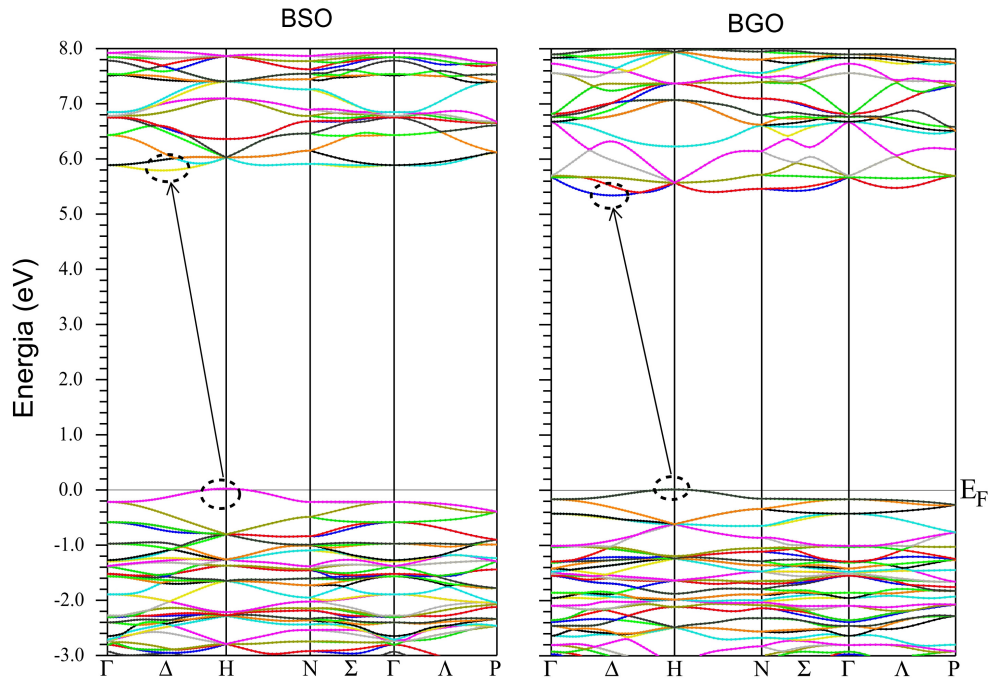
Tabela 3.4: *Band gaps* do BGO e BSO obtidos de forma teórica, utilizando os potenciais LDA, GGA-PBEsol<sup>d</sup>, BJ, mBJ Original<sup>a</sup>, mBJ P-presente<sup>b</sup> e mBJ P-semicondutores<sup>c</sup>, e comparado ao valor experimental [40],[41],[45],[46].

Potenciais	Teórico BGO	Teórico BSO	Exp. BGO	Exp. BSO
mBJ <sup>a</sup>	4,61	4,95	4,96 <sup>[40]</sup>	
mBJ <sup>b</sup>	4,75	5,08	5,0 <sup>[41]</sup>	
mBJ <sup>c</sup>	5,05	5,36	5,15 <sup>[45]</sup>	5,4 <sup>[41]</sup>
BJ	3,80	4,14	5,17 <sup>[46]</sup>	
GGA <sup>d</sup>	3,31	3,65		
LDA	3,34	3,61		

Os potenciais LDA, GGA-PBEsol e BJ subestimaram bastante os valores dos *band gaps* quando comparado aos experimentais, como pode ser verificado na tabela 3.4. Este fato já é bem conhecido na literatura, e verificado aqui neste trabalho. Por esta razão,

recorreu-se ao potencial de troca modificado de Becke-Johnson para melhorar a abertura dos *band gaps* nessas estruturas. É visto de forma clara na tabela 3.4 que este potencial obteve resultados satisfatórios para os *gaps* de ambos os compostos. Todas as parametrizações do mBJ melhoram os *gaps* teóricos para ambos os compostos, quando comparado aos valores experimentais, no entanto, o que está em melhor acordo é o mBJ com a parametrização para semicondutores, que vem se demonstrando muito eficiente para descrever estrutura eletrônica que possui gap de até 7 eV.

Figura 3.5: Estrutura de bandas de energia em torno do gap fundamental do BGO e BSO, usando mBJ P-semicondutores. À esquerda está o resultado para o cálculo do BSO, à direita, a estrutura de bandas do BGO. Os símbolos nos eixos horizontais denotam diferentes pontos  $\vec{k}$  de alta simetria na primeira zona de Brillouin. O topo da banda de valência, isto é, a banda de maior energia ocupada é colocada no nível de Fermi. A seta ao longo das estruturas indicam que os *gaps* encontrados são indiretos.



A figura 3.5 ilustra as estruturas de bandas de energia em torno do *gap* fundamental para o BGO e BSO ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, utilizando o potencial mBJ P-semicondutores. A esquerda está a estrutura de bandas do

BSO e a direita, a estrutura de banda do BGO, ambas calculadas em um intervalo de energia que compreende de -3.0 a 8.0 eV. O zero de energia é ajustado ao nível de Fermi ( $E_F$ ). As bandas de energia que estão abaixo do nível de Fermi correspondem aos estados de valência dos cristais e os que estão acima deste são os estados de condução. No estado fundamental, todos os elétrons do sistema estão localizados somente, até o nível de Fermi, e portanto, na banda de valência do material.

Percebe-se na figura 3.5, que as estruturas de bandas dos compostos BSO e BGO, no topo da valência são praticamente iguais, entretanto, na região de condução estes apresentam diferentes formas para todas as direções, exceto em H-N. Os *gaps* encontrados são indiretos  $H \mapsto \Delta$ , tanto para o BGO quanto para o BSO, e estes são materiais isolantes com band gaps de energia de 5.05 e 5.36 eV.

Foi observado que em todos os tipos de cálculos, usando os diferentes potenciais citados, que os *gaps* fundamentais são classificados como indiretos, isto é, o máximo da banda de valência (localizado no ponto  $H$ ) e o mínimo da banda de condução (próximo ao ponto  $\Delta$ ) ao longo da linha  $\Gamma$ - $H$ , ocorrem em diferentes pontos  $\vec{k}$  da zona de Brillouin. Isto implica que a borda experimental de absorção óptica do BGO e BSO consiste das transições eletrônicas do tipo indiretas entre bandas. Este tipo de transição foi discutido na seção 2.6 desta dissertação.

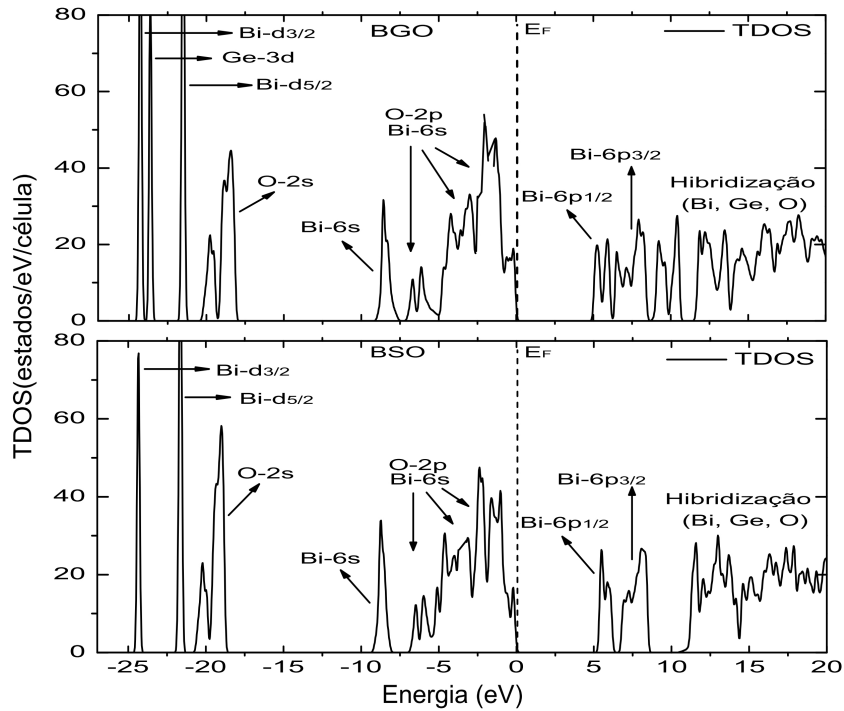
Essa conclusão sobre os *gaps* indiretos ao longo da linha  $H \mapsto \Delta$ , foi confirmado através dos cálculos realizados por Lima et al. [31] para o BGO e BSO e por Jellison et al. [47] para o BGO. Esses autores empregaram o mesmo método DFT, mas trataram os efeitos de troca e correlação através da aproximação GGA-PBE e GGA Engel e Vosko. Eles executaram dois tipos de cálculos, ou seja, realizaram cálculos com inclusão da interação SO nos átomos de Bi e Ge e sem SO. Os valores obtidos para o *gap* fundamental foram de 4,10 eV (sem SO) e 3,80 eV (com SO) Jellison et al., já Lima et al. obtiveram 3,54 eV (sem SO) e 3,19 eV (com SO). A interação SO causa uma diminuição no gap fundamental calculado para o BGO e BSO, que é consequência da quebra de degenerescência nas bandas localizadas no fundo da banda de condução. Essas bandas têm caráter predominante 6p do Bi [31], [40], [47]. Como será visto na próxima seção, com a inclusão da interação SO, os estados 6p do Bi se desdobram nas componentes  $j = 1/2$  e  $j = 3/2$ . Portanto,

neste trabalho optou-se por incluir a interação SO no átomo de bismuto, pois ela causa uma diminuição do *band gap* do BGO e BSO. Esta aproximação é indispensável para descrever corretamente os estados eletrônicos de átomos com números atômicos altos.

### 3.4.2 Densidade dos Estados (DOS)

Outra propriedade associada com a estrutura eletrônica do BGO e BSO é a densidade dos estados total (TDOS), figura 3.6. Esta foi calculada utilizando o potencial mBJ P-semicondutores, ou seja, o que melhor descreveu os band gaps dos compostos.

Figura 3.6: Densidade de estados total (TDOS) do BGO e BSO com a interação SO adicionada no átomo de Bi, calculada usando o funcional mBJ P-semicondutores. Parte superior: TDOS do composto BGO. Parte inferior: TDOS do cristal BSO. A linha tracejada na vertical está indicando a energia de Fermi ( $E_F$ ). O caráter orbital predominante das bandas está sendo indicado sobre elas.



As TDOS mostradas na figura 3.6, referentes aos estados da valência e condução do BGO e BSO, foram calculadas em um intervalo de energia de -27 a 20 eV, e como antes, no caso da estrutura de bandas de ambos os compostos, o zero de energia foi ajustado para



ser a  $E_F$ . Assim, as bandas localizadas na faixa de energia negativa estão completamente populadas (valência) e as bandas na faixa de energia positiva estão vazias (condução). O caráter orbital predominante dessas bandas, obtido a partir da análise da densidade de estados parcial (PDOS), está sendo indicado sobre elas.

A figura 3.6 mostra uma similar TDOS em ambos os compostos, principalmente na banda de valência. A principal diferença entre as TDOS, é encontrada na banda de condução, a qual é bem compactada no BGO, por outro lado existe um aglomerado das bandas no BSO que é isolado do resto desta. Este fato ocorre devido a ausência dos estados do Si na faixa de energia em  $\sim 10$  eV. Nas energias mais baixas, entre  $\sim -25$  e  $-22$  eV, predominam os estados 3d do Ge e 5d do Bi, completamente ocupados e localizados, pois não apresentam quase nem uma dispersão, e com energia um pouco mais alta em  $\sim -20$  eV e mais dispersos, encontram-se os estados 2s do O. Estes estados podem ser denominados como de semicaroço. Os estados considerados da valência estão localizados na faixa em torno de  $\sim -9$  a  $0$  eV e consistem da mistura dos estados s e p do Bi, (Ge ou Si) e O. Nesta região, em energias próximas de  $-9$  eV predominam os estados 6s do Bi e em energias mais elevadas, em torno de  $\sim -7$  a  $0$  eV predominam os estados 2p do O, com uma pequena contribuição não desprezível dos estados 6s do Bi, (figura 3.7). O fundo da banda de condução entre  $\sim 5$  a  $9$  eV é predominante composta dos estados 6p do Bi em ambos os compostos. Em maiores energias em torno de  $10$  eV predominam os estados 4p do Ge na TDOS do BGO, enquanto que no intervalo de mesma energia o mesmo bloco não existe para o BSO. Para as energias mais altas entre  $\sim 11$  a  $20$  eV, ocorre uma hibridização dos estados p dos átomos de Bi, (Ge ou Si) e O.

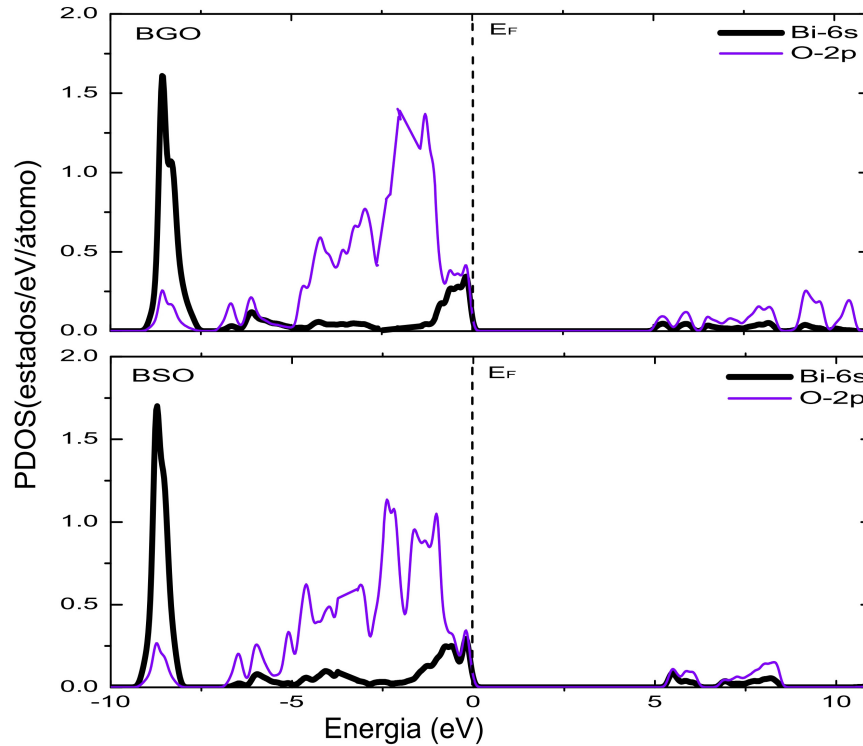
A inclusão da interação SO no átomo de Bi causou um desdobramento de energia nos estados localizados 5d do Bi desdobrados nas componentes  $j=3/2$  e  $j=5/2$ . Na banda de condução, esta interação também desdobrou os estados 6p do bismuto nas componentes  $j=1/2$  e  $j=3/2$ .

As estruturas eletrônicas do BGO e BSO apresentadas na figura 3.6, foram confirmadas de formas teóricas por outros pesquisadores [31],[46],[47],[54] o que garante maior confiabilidade nos cálculos de estrutura eletrônicas calculadas nesta dissertação.

Tanto os resultados teóricos obtidos neste trabalho quanto os que foram encontrados

na literatura, citados acima, para o composto BGO de modo geral também concordam com o diagrama de bandas de energia deduzido de forma experimental por Antonangeli et al.[40], mas também revela algumas diferenças importantes como foi discutido por Lima et al [31].

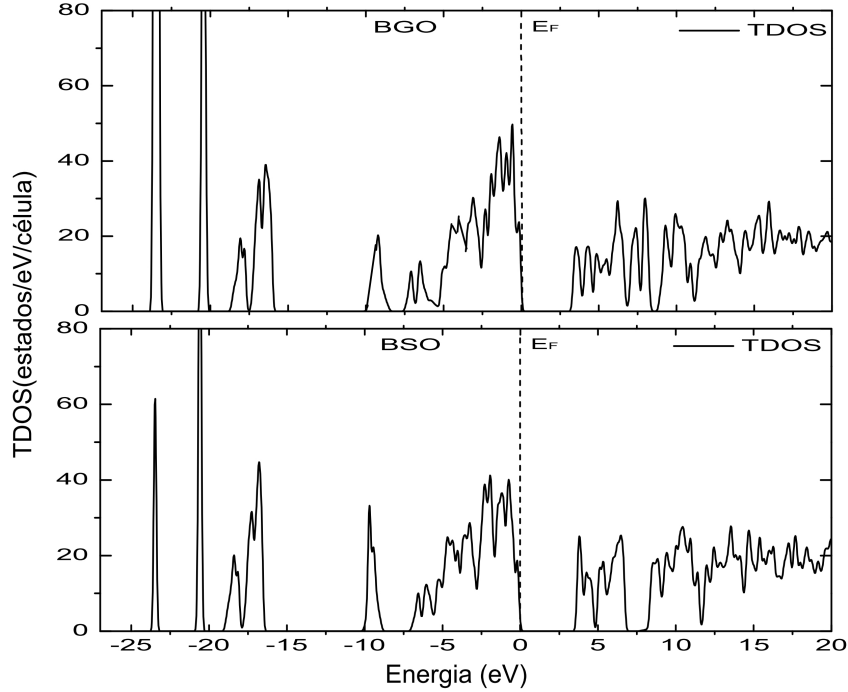
Figura 3.7: Densidade de estados parcial (PDOS) do átomo de Bi e O dos compostos BGO e BSO. A linha pontilhada na vertical esta indicando a energia de Fermi ( $E_F$ ).



A figura 3.7 mostra a PDOS dos átomos de Bi e O para ambos os compostos BGO e BSO, em que é possível verificar que os estados predominantes no topo da banda de condução são 2p do O, mas que existe uma pequena parcela não desprezível dos estados 6s do Bi. Essa conclusão foi mencionada na figura 3.6, no entanto, optou-se em mostrar este gráfico, pois será importante na análise do espectro de absorção óptica dos compostos, (figura 3.9).

As TDOS calculadas usando os diferentes potenciais de troca e correlação citados na tabela 3.4, apresentaram poucas mudanças quando comparadas uma em relação a outra.

Figura 3.8: Densidade de estados total (TDOS) do BGO e BSO com a interação SO adicionada no átomo de Bi, calculada usando o funcional GGA-PBEsol. Parte superior: TDOS do composto BGO. Parte inferior: TDOS do cristal BSO. A linha tracejada na vertical está indicando a energia de Fermi ( $E_F$ ).



Na figura 3.8, estão mostradas as TDOS de ambos os compostos, calculadas utilizando o potencial GGA-PBEsol, para efeito de comparação com a TDOS calculada na figura 3.6, usando mBJ P-semicondutores. Como antes, as TDOS foram calculadas em uma faixa de energia de -27 a 20 eV, e o zero de energia foi ajustado para ser a  $E_F$ .

Ao comparar as TDOS das figuras 3.6 e 3.8, verifica-se que há somente diferenças pequenas entre elas, ou seja, as posições dos blocos principais das bandas e os caracteres orbitais predominantes permanecem quase iguais em ambas. A maior mudança ocorreu em torno do *band gap*, em que usando GGA-PBEsol o valor deste foi de 3.31 eV para o BGO e 3.65 eV para o BSO, entretanto, usando mBJ com a parametrização para semicondutores o *gap* encontrado foi maior, em bom acordo com o experimental, isto é, 5.0 eV (BGO) e 5.3 eV (BSO).

A partir da análise feita da estrutura eletrônica ficaram determinados os caracteres

orbitais das bandas de valência e condução, o *band gap* de energia que as separam e o tipo de transição entre bandas. Levando-se tudo isto em conta, junto com o fato de que os cálculos da densidade de estados (DOS) concordarem muito bem com conclusões dos outros trabalhos teóricos [31],[45],[46],[47], e ainda experimental [40], conclui-se que o potencial mBJ P-semicondutores, descreve corretamente a estrutura eletrônica do composto. Estas afirmações servem como parâmetros quanto à validade dos cálculos, referentes às propriedades ópticas dos compostos germanato de bismuto e silicato de bismuto.

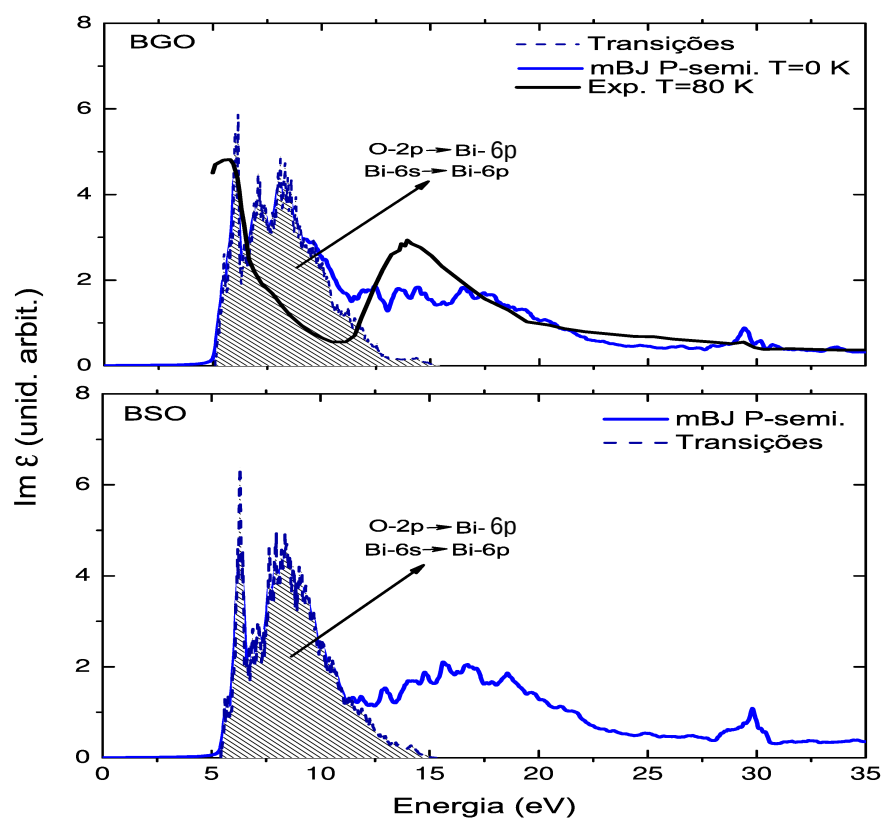
## 3.5 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas foram calculadas para uma faixa de energia da radiação incidente  $\hbar\omega=0$  para  $\hbar\omega=35$  eV, levando em conta todas as possíveis transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução, as quais compreendem as energias de -27 a 20 eV, (figura 3.6), com uma rede de 56 pontos  $\vec{k}$  na primeira zona de Brillouin. Os cálculos para ambos os compostos BGO e BSO foram realizados usando os potenciais LDA, GGA-Pbesol, BJ, mBJ Original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutores (figura 3.10), no entanto, foi observado que este último além de descrever muito bem as propriedades eletrônicas, foi também o que melhor ajustou as curvas de propriedades ópticas. Portanto, os resultados das propriedades ópticas serão apresentados através dos cálculos realizados com este potencial (mBJ P-semicondutores). Foram utilizados os diversos potenciais citados, com o objetivo de avaliar qual destes descreveria em melhor acordo com o experimental o espectro de absorção e algumas constantes ópticas, uma vez que os cálculos destas propriedades não mostraram concordância satisfatória com a experiência, quando tratam-se os efeitos de troca e correlação pelo potencial GGA-PBE [31], (ver figura 3.1).

### 3.5.1 Espectro de Absorção Óptica

A parte imaginária da  $\varepsilon(\omega)$  é diretamente proporcional ao espectro de absorção óptica do material. Esta foi calculada para ambos os compostos BGO e BSO (figura 3.9) em função da energia do fóton da radiação incidente.

Figura 3.9: Parte imaginária da função dielétrica para o BGO (acima) e BSO (abaixo), em unidades arbitrárias, como função da energia da radiação incidente. Esta é diretamente proporcional ao espectro de absorção óptica dos materiais. A absorção do BGO é comparada com a curva experimental [40], a qual o pico excitônico abaixo de 5 eV foi omitido. A região destacada em cor cinza denota transições entre a banda de valência e fundo de banda de condução. Os cálculos foram realizados utilizando o potencial mBJ P-semicondutores.



É observado na figura acima que está em acordo com o experimental a região de energia para a qual a radiação no BGO e BSO começam a ser absorvida. De acordo com os resultados, o BGO e BSO inicia suas atividades óptica em cerca de 5.05 eV e 5.36 eV, ou seja, na faixa de energia do ultravioleta. Para o BGO esta sendo apresentada a curva experimental [40] obtida a  $T=80$  K, a qual o pico excitônico abaixo de 5 eV foi omitido. Não foi encontrado na literatura o espectro de absorção experimental para o composto

BSO.

Os espectros de absorção do BGO e BSO podem ser grosseiramente divididos em três regiões distintas: (1) menor energia  $\sim 5.03$  a  $11.5$  eV (BGO) e  $\sim 5.36$  a  $11.3$  eV (BSO), definida pela maior intensidade de absorção; (2) energia média  $\sim 11.5$  a  $22.5$  eV (BGO) e  $\sim 11.3$  a  $22.5$  eV (BSO) com uma intensidade média de absorção; (3) mais alta energia (acima de  $22.5$  eV) para ambos os compostos, com menos intensidade de absorção. A curva experimental também segue a estrutura geral obtida nos cálculos.

A figura 3.9 acima mostra diferentes formas de curvas de absorção para o BGO e BSO. As estruturas dos picos de mais baixa energia são diferentes, assim como as estruturas de energia intermediária, em que no caso do BGO esta é essencialmente plana, enquanto que no BSO é mais intensa na sua parte média de energia. Existe uma pequena diferença também nos picos de mais alta energia.

Considerando a descrição feita sobre o caráter orbital das bandas do BGO e BSO (figura 3.6), algumas conclusões podem ser extraídas sobre as três principais estruturas do espectro de absorção (figura 3.9). As estruturas de menor energia, energia média ou intermediária e mais alta energia, estão descritas de forma detalhada no artigo de Lima et al. [31], a qual concorda com o obtido nesta dissertação. Entretanto, apesar de já ter um estudo detalhado sobre as transições eletrônicas responsável pelos espectros de absorção do BGO e BSO, neste trabalho optou-se em mostrar as transições eletrônicas que geram a estrutura de menor energia (figura 3.9), pois esta é extremamente importante para a explicação dos processos de cintilação dos materiais em estudo.

É possível concluir que a parte mais intensa da absorção nos materiais, descrita pela estrutura de menor energia (figura 3.9) é causada pelas transições eletrônicas entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Portanto, esta é caracterizada por transições eletrônicas entre os estados  $2p$  do O para  $6p$  do Bi, e também entre os estados não-ligantes  $6s$  do Bi para  $6p$  do Bi, embora com uma parcela bem menos significativa. Essa conclusão é baseada no fato de que no topo da banda de valência existe muito mais estados  $2p$  do O disponíveis para transição, do que estados  $6s$  do Bi (figura 3.7).

As transições eletrônicas que geram a estrutura de menor energia (figura 3.9) é de extrema importância, pois explica uma das etapas do processo de cintilação no BGO

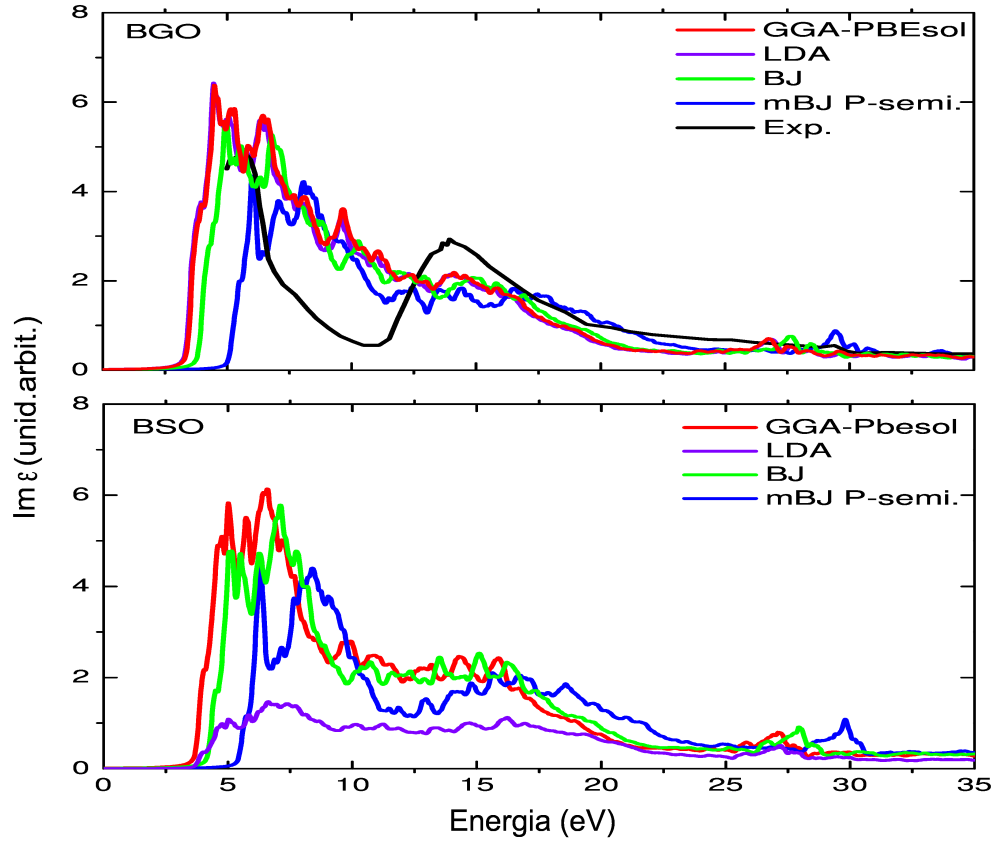
e BSO, ou seja, como estes absorvem a energia da radiação incidente. Logo, a maior parcela da radiação incidente não é diretamente absorvida pelo átomo de Bi através de transições 6s para 6p. Os estados 2p do O predominam na banda de valência (figura 3.6), assim, os átomos de O que rodeiam o átomo de Bi (figura 3.2) absorvem a maior parte da energia da radiação incidentes e a transferem para o átomo de Bi, (alguma porção de carga dos estados 2p são tranferidos dos átomos de O para os estados 6p do átomo de Bi). Logo, o átomo de Bi recebe a energia dos fotóns incidentes através dos O que o rodeiam, deixando-o excitado. Ao retornar ao estado fundamental, definirá o espectro de emissão do composto, porém, este não é analisado aqui, pois como discutido anteriormente a teoria (DFT) empregada neste trabalho não descreve os estados excitados dos materiais.

Apesar de varrer praticamente todos os potenciais locais e semi-locais disponíveis na teoria funcional da densidade, para realizar cálculos de propriedades ópticas, é verificado na figura 3.9 que os resultados para a absorção no composto BGO, quando comparado ao experimental, não estão em melhor acordo. Este fato pode ter ocorrido devido a dois fatores, ou seja, aos efeitos da aproximação no potencial de troca e correlação inerentes aos cálculos baseados na DFT ou por causa que esta teoria esta baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn, os quais estão estritamente válidos apenas para o estado fundamental  $T=0$  K. Na figura 3.9, a curva em cor preta no espectro de absorção do BGO foi obtida experimentalmente [40] a “ $T= 80$  K”, a qual pode ser o fator que influenciou na discrepância entre o resultado teórico e experimental. Os dados experimentais são geralmente medidos a  $T > 0$ , já o formalismo (DFT), para o qual os cálculos deste trabalho foram obtidos, as vezes não é capaz de descrever corretamente propriedades as quais levem em conta efeitos de temperatura. Além disso, pode ser verificado na figura 3.13 (apresentada na próxima seção), que as medidas de gradiente de temperatura do espectro de refletividade do BGO, indicam que para baixas temperaturas, este se aproxima ainda mais das predições teóricos. Este fato pode ser associado ao espectro de absorção do BGO como razão de discordância com dados experimentais, e ainda ao espectro de absorção do BSO, pois suas estruturas são bastantes similares.

Esta variação de temperatura entre o teórico  $T=0$  e experimental  $T > 0$  será melhor introduzida na próxima seção, em que a constante óptica de refletividade esta sendo com-

parada a curvas experimentais com diferentes temperaturas, em que será possível verificar que as propriedades ópticas dos materiais BGO e BSO possuem acentuada dependência com a temperatura.

Figura 3.10: Parte imaginária da função dielétrica para o BGO (acima) e BSO (abaixo) como função da energia da radiação incidente. Esta é diretamente proporcional ao espectro de absorção óptica dos materiais. A absorção do BGO é comparada com a curva experimental [40], a qual o pico excitônico abaixo de 5 eV foi omitido. Os cálculos foram realizados utilizando os potenciais LDA, GGA-PBE, BJ e mBJ P-semicondutores.



A figura acima mostra a parte imaginária da  $\varepsilon(\omega)$  para efeito de comparação. Esta foi calculada utilizando os potenciais LDA, GGA-Pbesol, BJ e apenas uma parametrização do mBJ, ou seja, a que melhor ajustou os *band gaps* dos compostos “mBJ P-semicondutores”, pois as demais não demonstraram mudanças no espectro de absorção. Nesta é possível verificar que os cálculos dos espectros de absorção tanto do BGO quanto do BSO são melhores descritos pelo potencial mBJ P-semicondutores, como mencionado

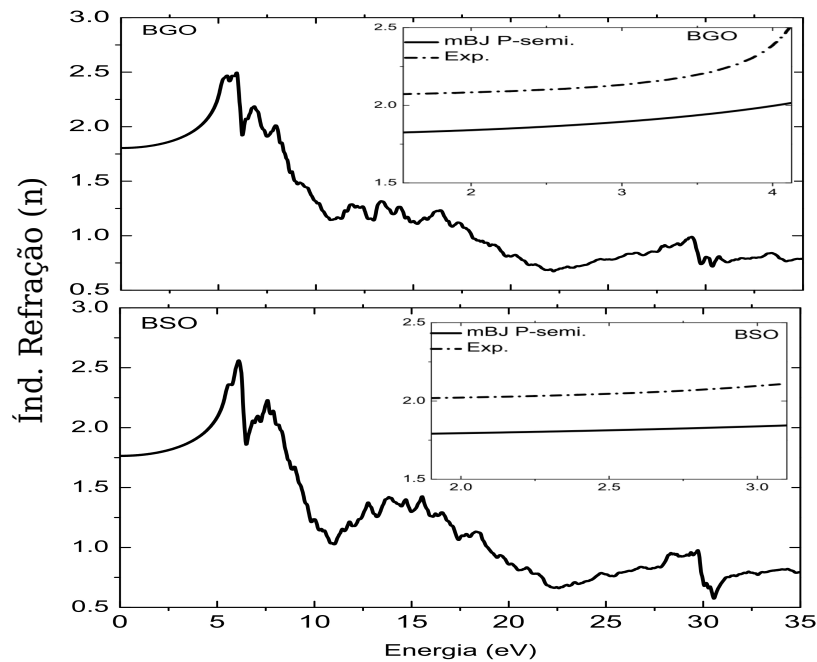


anteriormente. Os demais potenciais não descrevem apropriadamente a região na qual o BGO e BSO inicia suas atividades ópticas, o que já era esperado, pois estes não descreveram muito bem os valores do band gap dos compostos.

### 3.5.2 Constantes Ópticas

Como foi discutido na seção 2.6 desta dissertação, uma vez determinada a  $\varepsilon(\omega)$  do BGO e BSO, estamos aptos a calcular as suas correspondentes constantes ópticas. Neste sentido as constantes ópticas índice de refração  $n(\omega)$  (figura 3.11) e a refletividade  $R(\omega)$  (figura 3.13) foram determinadas, as quais caracterizam a propagação da radiação eletromagnética através dos materiais.

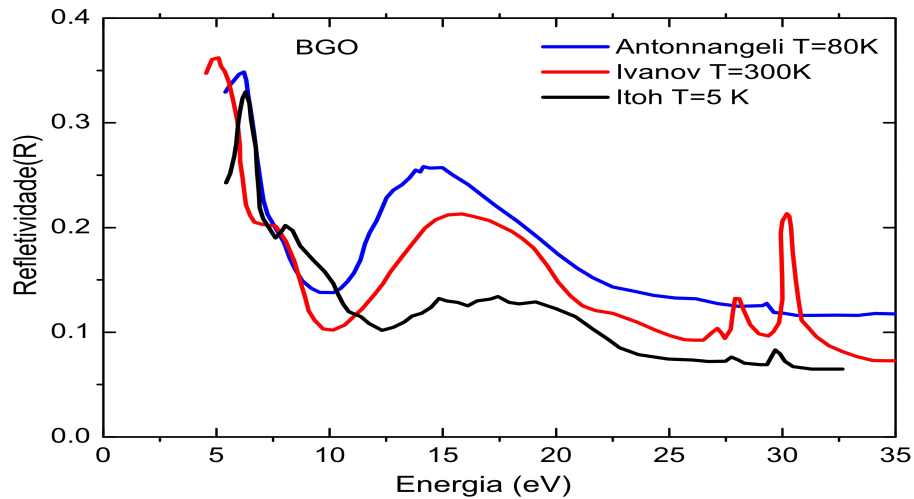
Figura 3.11: Índice de refração do BGO (acima) e BSO (abaixo) em função da energia da radiação incidente. A curva experimental para o BGO foi retirada da referência [47], já para o BSO da referência [43]. Os cálculos foram realizados com o potencial mBJ P-semicondutores.



A figura 3.11 mostra o índice de refração em função da energia da radiação incidente calculado no intervalo de energia de 0 a 35 eV para ambos os compostos BGO e BSO

utilizando o potencial mBJ P-semicondutores. Estes resultados estão sendo comparados com dados experimentais. Foram encontrados apenas medidas na faixa de 300-800 nm (4.13-1.54 eV) [47] para o BGO e 400-650 nm (3.1-1.90 eV) [43] para o BSO. Comparando as figuras 3.9 e 3.11 observa-se que os índices de refração tanto para o BGO quanto para o BSO atingem valores máximos na faixa da energia em que os compostos exibem maior intensidade de absorção óptica. Para mais altas energias do espectro, o índice de refração mostra uma tendência decrescente. Os valores calculados das constantes dielétrica estática (frequência zero) foram 1.80 (BGO) e 1.77 (BSO), não muito longe da estimativa experimental [43] (2,09 para o BGO e 2,02 para o BSO). A discordância é provavelmente causada pelos efeitos de temperatura, que influencia muito as respostas ópticas, como será mostrado a seguir no espectro de refletividade do BGO.

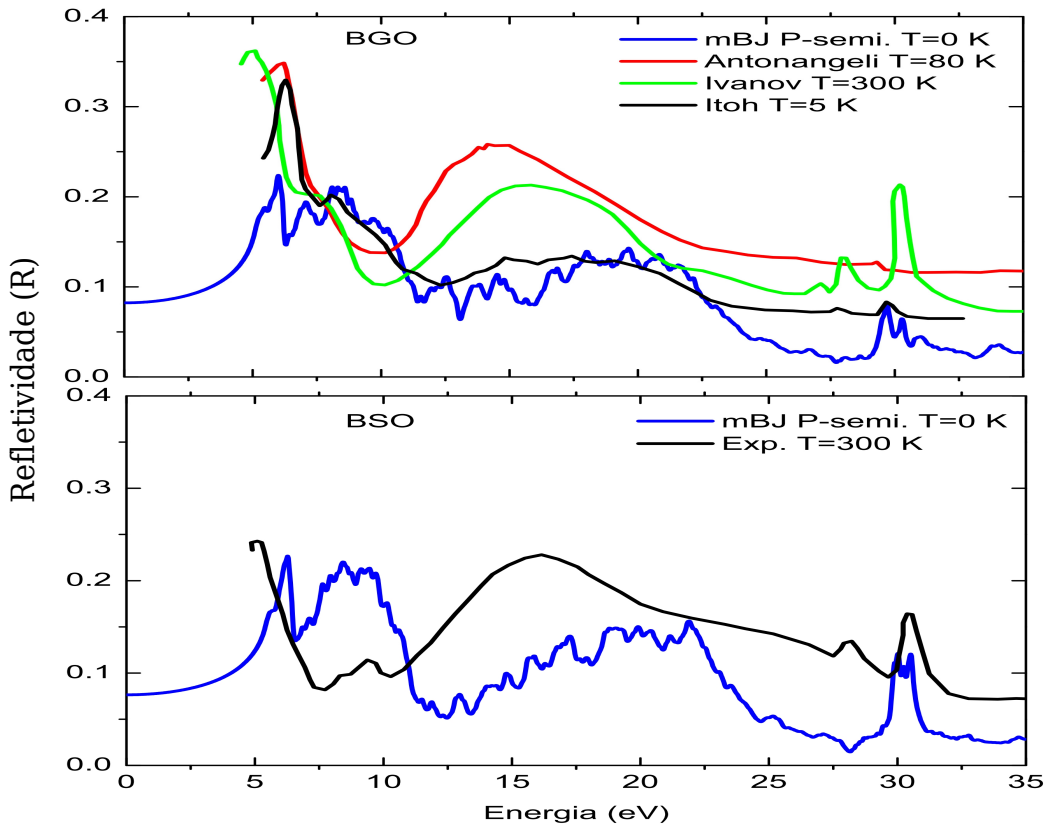
Figura 3.12: Refletividade experimental do BGO em função da energia da radiação incidente. As curvas experimentais mostradas foram medidas em diferentes temperaturas  $T=5$  K [45],  $T=80$  K [40] e  $T=300$  K [41]. Em todas estas o pico de natureza excitônica foi extraído.



A figura 3.12 mostra o espectro experimental de refletividade do composto BGO, em que é possível verificar que este tem forte dependência com a temperatura. Estão sendo mostradas três curvas experimentais medidas nas  $T$  diferentes, ( $T=5$  K [45],  $T=80$  K [40] e  $T=300$  K [41]). A principal diferença é encontrada nos picos entre  $\sim 10 - 22.5$  eV, em que estes mudam suas posições e intensidade de acordo com a  $T$ . Os picos em energias

mais altas em torno de  $\sim 27.5 - 32$  eV também mudam a intensidade com a variação de  $T$ . E ainda é possível observar que em torno de 10 eV os vales ficam mais profundos ou mudam suas posições quando varia-se a  $T$ . Estes resultados experimentais a diferentes  $T$  são importante, pois é a partir destes que será possível notar que os resultados de propriedades ópticas obtidos nesta dissertação estão em bom acordo com experimentais medidos abaixo temperaturas, (figura 3.13).

Figura 3.13: Espectro de refletividade do BGO (acima) e BSO (abaixo) em função da energia da radiação incidente. As curvas experimentais foram obtidas em diferentes temperaturas  $T=5$  K [45],  $T=80$  K [40] e  $T=300$  K [41]. Em todas estas o pico de natureza excitônica foi extraído. Os cálculos foram realizados utilizando o potencial mBJ P-semicondutores.



De maneira geral, os espectros de refletividade obtidos neste trabalho para o BGO e BSO (figura 3.13) apresentam, assim como os espectros de absorção óptica, três principais estruturas de maior (entre 5-12 eV), intermediária (entre 12-28 eV) e menor intensidade

da reflexão da luz incidente (entre 28-35 eV). Para as curvas experimentais, conclusões similares também podem ser obtidas.

A figura 3.13 mostra os espectros de refletividade do BGO e BSO calculados teoricamente em  $T=0$  e comparado aos experimentais em  $T=5$  K,  $T=80$  K e  $T=300$  (BGO) e  $T=300$  K (BSO). Percebe-se no espectro de refletividade do BGO, que quando comparado os resultados experimentais  $T > 0$  ao teórico  $T=0$ , o que está em melhor acordo é aquele medido experimentalmente a mais baixa temperatura ( $T=5$  K), o que mostra que os cálculos da  $R(\omega)$  obtidos neste trabalho a  $T=0$  K são satisfatórios. O espectro de  $R(\omega)$  para o BSO também é comparado ao experimental, e também é possível verificar que estes dois possuem algumas semelhanças. A principal diferença é na posição do segundo pico calculado que se encontra a ser centralizado em torno de 20 eV, enquanto que o pico correspondente experimental está localizada em torno de 16 eV. Esta discrepância é provavelmente causada pelos efeitos de temperaturas, embasado no espectro do BGO.

O resultado teórico para o espectro de  $R(\omega)$  do BGO mostra-se em bom acordo com o experimental medido a  $T=5$  K, o que torna possível embasar que os resultados apresentados aqui nesta dissertação tanto para as constantes ópticas quanto para o espectro de absorção e estrutura eletrônica de ambos os compostos BGO e BSO medido a  $T=0$  são de grande confiabilidade.

# Capítulo 4

## Considerações Finais

Nesta dissertação foi realizado um estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos cintiladores BGO e BSO. Como ferramenta teórica foi empregado o método LAPW baseado no formalismo da Teoria Funcional da Densidade (DFT) e implementado no código computacional WIEN2k. Foi verificado que os potenciais LDA e GGA-PBEsol descreveram muito bem os parâmetros de rede e as posições atômicas de ambos os compostos BGO e BSO. Também foi observado que as propriedades eletrônicas e ópticas foram melhores descritas pelo potencial mBJ com a parametrização para semicondutores. Ficou demonstrada a importância de ter sido considerada a interação spin-órbita (SO) no átomo de Bi para o estudo dos compostos.

Os cálculos começaram com a otimização computacional das estruturas cristalinas do BGO e BSO, através do uso dos potenciais LDA e GGA-PBEsol. Foi verificado que os resultados, estão em boa concordância com os dados experimentais. Os valores calculados para os parâmetros de rede  $a$  do BGO e BSO superestimam os valores experimentais em torno de 0,99% (BGO) e 0,92% (BSO) usando GGA-PBEsol, e utilizando LDA é superestimado em 0,047% (BGO) e 0,058% (BSO). O volume das estruturas otimizadas com o potencial GGA-PBEsol teve um aumento em torno de 3% (BGO e BSO) em relação ao volume medido experimentalmente. Porém, usando o potencial LDA, percebe-se que ocorreu apenas um pequeno aumento de 0,17% (BGO) e 0,27% (BSO). Essas discrepâncias são avaliadas como pequenas, ou seja, além do erro inerente da medida experimental, elas

surtem do fato que os cálculos simulam a estrutura do material no estado fundamental ( $T = 0$  K), que não é o caso nas medidas experimentais.

As estruturas de bandas do BGO e BSO são bastantes similares. A maior diferença é encontrada na banda de condução, a qual é bem compactada no BGO. Entretanto, existe um bloco das bandas no BSO que é isolado do resto desta. Com base nos cálculos da estrutura eletrônica, o BGO e BSO são materiais isolantes com amplos *band gaps* de 5.05 e 5.36 eV. Estes valores estão em excelente concordância com os obtidos experimentalmente por Ivanov et al. [41] 5.0 eV (BGO) e 5.4 (BSO). Quanto a natureza dos *gaps*, os resultados apontam que tanto o BGO quanto o BSO possuem *gap* indireto,  $H \mapsto \Delta$ . O cálculo da densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) revelou o espectro da distribuição das bandas de energia, bem como seu caráter orbital. A TDOS calculada neste trabalho (figura 3.6) esta geralmente em acordo com os resultados obtidos teóricamente nas referências [31],[45],[46],[47] e ainda concorda de maneira geral com obtido experimentalmente por Antonangeli et al. [40]. O topo da banda de valência é dominada por estados 2p dos oxigênios, com uma parcela não desprezível dos estados 6s do Bi e o fundo da banda de condução é dominada pelos estados 6p do Bi. Os estados 6s do Bi são divididos devido suas interações mútuas em estados 6s, ligantes, centrado em  $\sim -9$  eV e, não-ligantes, sobre todo o topo da banda de valência. A inclusão da interação SO no átomo de Bi influenciou fortemente no fundo da banda de condução de ambos os compostos, desdobrando os estados 6p do Bi ( $j=1/2$  e  $j=3/2$ ) e nos estados 5d do Bi ( $j=3/2$  e  $j=5/2$ ) localizados nas menores energia na banda de valência.

Os espectros de absorção óptica em ambos os compostos foram caracterizados por três diferentes partes em relação a energia da radiação incidente. A de menor energia exibe maior intensidade de absorção e origina-se das transições eletrônicas 2p-O para 6p-Bi e 6s-Bi para 6p-Bi, em que o primeiro tipo de transição é predominante. Os átomos em torno do Bi absorvem a maior parte da energia da radiação incidente que é transferida para o centro luminescente (Bi) levando-o para o estado excitado. Logo, as características de absorção e emissão do BGO e BSO dependem dos arranjos dos oxigênios em torno do Bi.

Os resultados teóricos para as constantes ópticas ( $R(\omega)$  e  $n(\omega)$ ) comparam-se bem

com os dados experimentais existentes disponíveis. O índice de refração calculado concorda com medidas experimentais em uma faixa de 300-800 nm (BGO) e 400-650 nm (BSO). Os valores calculados das constantes dielétrica estática (frequência zero) foram 1.80 (BGO) e 1.77 (BSO), não muito longe da estimativa experimental 2,09 (BGO) e 2,02 (BSO). O resultado teórico para o espectro de refletividade do BGO mostra-se em bom acordo com o experimental medido a  $T=5$  K, o que torna possível embasar que os resultados apresentados aqui nesta dissertação tanto para as constantes ópticas quanto para o espectro de absorção e estrutura eletrônica de ambos os compostos BGO e BSO medido a  $T=0$  são de grande confiabilidade.

É possível verificar que os cálculos de estruturas eletrônicas e propriedades ópticas realizada neste trabalho através do potencial mBJ P-semicondutor foram bastante satisfatórios, e que a pequena discordância entre os resultados teóricos e experimentais é provavelmente causada pelos efeitos de temperatura, que influencia bastante nas respostas ópticas de ambos os compostos BGO e BSO.

# Referências Bibliográficas

- [1] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln., Ann. Phys v.84, p.457, (1927).
- [2] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid state physics. Philadelphia: Saunders College, (1976).
- [3] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas, Physical Review, v.136, n.3B, p.B864-B871, (1964). Section B.
- [4] WILLS, J.M. et al. Full-Potential Electronic Structure Method: energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory, Series in Solid-State Sciences, v.167: Springer, (2010).
- [5] CONTENIER, S. Density functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction., Instituut voor Kern-en Stralingsfysica.K.U.Leuven. (2002).
- [6] KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects., Physical Review v.140, p.1133-1138, (1965).
- [7] MARQUES, M. A. L.; OLIVEIRA, M. J. T.; BURNUS, T. Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory., Computer Physics Communications, v.183, p.2272-2281, (2012).
- [8] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electrons gas by a stochastic method., Phys Rev. Lett v.45, p.566-569, (1980).



- [9] PARR, R. G.; YANG, W. Density functional theory of atoms and molecules., 1<sup>a</sup>. ed. New York: Oxford, (1989).
- [10] PERDEW, J. P.; BURKE, S.; ERNZERRHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, Physical Review Letters v.77, p.3865-3868, (1996).
- [11] WU, Z.; COHEN, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. Physical Review B, v.73, p.235116, (2006).
- [12] DRONSKOWSKI, R. Computational chemistry of solid state materials 1<sup>a</sup>. ed. Aachen: Wiley, 2005. (2005).
- [13] TRAN, F.; BLAHA, P. Accurate Band Gaps of Semicondutores and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. physical Review Letters v.102, p. 226401, (2009).
- [14] TRAN, F. et al. Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange correlation. Physical review B, v.75, p.115131, (2007).
- [15] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical Review B, v.45, p.13244-13249, (1992).
- [16] HEYD, J. et al Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. J Chem Phys, v.123, p.174101, (2005).
- [17] BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A simple effective potential for exchange. The Journal of Chemical Physics, v.124, p.221101 (2006). ISSN 221101.
- [18] KOLLER, D.; TRAN, F.; BLAHA, P. Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. Physical review B, v.85, p.155109, 2012.
- [19] SLATER, J. C. Wavefunction in a periodic potential Physical Review, v.51, p.846, (1937).

- [20] ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, v.12, p.3060-3083 (1975).
- [21] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; MADSEN, G. K. H.; KNASNIKA, D.; LUITZ, J. WIEN2K: An Augmented Plane Waves + local Orbital Program for Calculating Crystal Properties. Institut Fur Physikalische und Theoretische Chemie, wien, Austria, (2001). Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [22] BLOCH, P. E.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O. K. Improved Tetrahedron method for Brillouin-zone Integrations *Physical Review B*, v.49, p.16223-16233, (1994).
- [23] AMBROSCH-DRAX, C.; SOFO, J. O. Linear optical properties of solids within the full- potentiallinearized augmented planewave method. *Condensed Matter* , (2004).
- [24] G. HARBEKE, *Optical properties of semiconductors*, 2nd ed., Springer, NY (1995).
- [25] FOX, A. B. *Optical properties of solids*. Oxford: Oxford University Press , (2001).
- [26] YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors*. 4a. ed. [S.l.]: Springer, (2010).
- [27] KLINGSHIRN, C. *Semiconductor Optics*. Verlag: Springer, (2005).
- [28] M. S. DRESSELHAUS. *Solid State Physics Part II Optical Properties of Solids*. [S.l.]: [s.n.].
- [29] OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. D. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 1a. ed. São Paulo: Livraria da Física , (2005).
- [30] NUSSENZVEIG, H. M *Curso de Física Básica - Vol. 4 1ª edição* - São Paulo: Editora Blucher, (1988).
- [31] A. F. LIMA, S. O. SOUZA and M. V. LALIC. Electronic structure and optical absorption of the Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and the Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> scintillators in ultraviolet region: An ab initio study. *Journal of Applied Physics*, v.106, p.13715 (2009).

- [32] M.V. LALIC, S.O. SOUZA. The first-principles study of electronic and optical properties of BGO and BSO scintillators. *Optical Materials* v.30, p.1189-1192, (2008).
- [33] MACEDO, Z. S., SILVA, R. S., VALERIO, M. E. G., MARTINEZ, A. L. and HERNANDES, A. C., Laser-sintered bismuth germanate ceramic as scintillator devices, *Journal of the American Ceramic Society*, v.87, p.1078-1081, (2004a).
- [34] BLASSE, G. cintillator materials, *Chemistry of Materials*, v.6, p.1465-1475 (1994).
- [35] M. J. WEBER and R. R. MONCHAMP. Luminescence of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  : Spectral and decay properties. *Journal of Applied Physics*. v.44, p.5495 (1973).
- [36] HENNING VON PHILIPSBORN. Croissance eulytine  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  et Des Composés Substitues  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  Par la Methode Czochralski. v.11, p.348-350, (1971).
- [37] XU JIAYUE, WANG HONG, HE QINGBO, SHEN HUI, SHIMIZU HAJIME, XIANG WEIDONG. Bridgman Growth of  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  Scintillation Crystals. *Journal of The Chinese Ceramic Society*. v.37, No.2 February, (2009).
- [38] RADAEV, S. F., MURADYAN, L. A., KARGIN, Y.F., V. A., KANEPIT, V.N. AND SIMONOV, V. I., *Kristallografiya*, vol.35, p.361-371, (1990).
- [39] BARNES, R.G.L., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol.31, p.249 -252, (1984).
- [40] F. ANTONANGELI, N. ZEMA, and M. PIACENTINI. Reflectivity of bismuth germanate *Phys. Rev. B* v.37, p.9036, (1988).
- [41] V.Y IVANOV, A.V KRUSHALOV, V.A. PUSTOVAROV and V. L PETROV Electron excitation and luminescence in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 261 150-157 North-Holland, Amsterdam (1987).
- [42] P.A WILLIAMS, A.H ROSE, K.S. LEE, D. CONRAD, G. W. DAY, and P. D. HALE Optical, thermo-optic, eletro-optic, and photoelastic properties of bismuth germanate ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) *Applied Optics* v.35, p.3562-3569, (1996).

- [43] D. P. BORTFELD, H. MEIER. Refractive indices and electrooptic coefficients of the eulitities  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Journal of Applied Physics v.43, p.5110 (1972).
- [44] M. ISHII, K.HARADA et al. Development of BSO ( $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) crystal for radiation detector Opt. Mater (Amsterdam, Neth.) v.19, p.201 (2002).
- [45] ITOH. M, T. KATAGIRI, H. MITANI, M. FUJITA and Y. USUKI. Comparative study of excitonic structures and luminescence properties of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . phys. stat. sol. v.245 p.2733-2736 (2008).
- [46] S. POLOSAN. Dynamics of energy absorption versus crystallization in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) amorphous materials. Materials research Bulletin v.45, p.1492-1495 (2010).
- [47] G.E. JELISSON, S. AULUCK, D. J. SINGH, and L. A. BOATNER, J. of Applied Physics, v.107, p.013514 (2010).
- [48] E. ENGEL, S. H. VOSKO. Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. Phys. Rev. B v.47, p.13164 (1993).
- [49] JOHN P. PERDEW, ADRIENN R, GÁBOR I. CSONKA, OLEG A. VYDROV, GUSTAVO E. SCUSERIA, LUCIAN A. CONSTANTIN, XIAOLAN Z., and KIERON B. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. Phys. Rev. Lett. v.102, p.039902 (2009).
- [50] A. DURIF, A. M. POUCHOT. Affinement de la structure cristalline du germanate de bismuth  $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ . l'Academie des Sciences v. 295, p.555-556 (1982).
- [51] H. LIU, C. KUO. X-ray Powder Diffraction Pattern of  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  J. Mater. Sci. Technol., v. 13, (1997).
- [52] P. FISCHER, F. WALDNER. Comparison of neutron diffraction and EPR results on the cubic crystal structures of piezoelectric  $\text{Bi}_4\text{Y}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{Y} = \text{Ge}, \text{Si}$ ). v.44, p.657-661 (1982).

- 
- [53] DAVID S. SHOLL, J. A. S. Density Functional Theory: A Practical Introduction. 1<sup>a</sup>. ed. New Jersey: John Wiley e Sons, (2009).
- [54] H. ADACHI, M. TSUKADA, and C. SATOKO. Discrete Variational X Cluster Calculations. I. Application to Metal Clusters. J. Phys. Soc. Jpn. v.45, p.875, (1978).